Aus der Abteilung für Vorklinische Prothetik,
Leiter Professor Dr. Klaus Lehmann,
der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und
Kieferkrankheiten der Universität Marburg

Geschäftsführender Direktor:
Professor Dr. Dr. Hans-Jürgen Hering

UNTERSUCHUNGEN ZUR VERBUNDFESTIGKEIT ZWISCHEN VERBLENDKUNSTSTOFFEN UND METALLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnheilkunde
im Fachbereich Humanmedizin der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Thomas Körner
aus Diepholz

Marburg 1979

Aus der Abteilung für Vorklinische Prothetik,
Leiter Professor Dr. Klaus Lehmann,
der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und
Kieferkrankheiten der Universität Marburg

Geschäftsführender Direktor:
Professor Dr. Dr. Hans-Jürgen Hering

UNTERSUCHUNGEN ZUR VERBUNDFESTIGKEIT ZWISCHEN VERBLENDKUNSTSTOFFEN UND METALLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnheilkunde
im Fachbereich Humanmedizin der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Thomas Körner
aus Diepholz

Marburg 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Angenommen von dem Fachbereich Humanmedizin der
Universität Marburg/Lahn am 29. 6. 1979
gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches.

Dekan: Prof. Dr. F. Neurath
Referent: Prof. Dr. K. Lehmann
Correferent: Prof. Dr. H. F. M. Schmidt

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung und Problemstellung

1.	Einleitung	S. 1
2.	Die Chemie dentaler Kunststoffe	S. 4
3.	Die Entwicklung der Verblendkrone	S. 11
4.	Die Haftung von Kunststoffen an Metallen	S. 17
4.1.	Die Haftung an Oberflächen	S. 18
4.2.	Benetzungsbedingungen an Grenzflächen	S. 23
4.3.	Der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit	S. 28
5.	Zur Physik der Hochpolymeren	S. 32
6.	Der Einfluß haftvermittelnder Komponenten	S. 40
7.	Methoden der Werkstoffprüfung bei Klebeverbindungen	S. 43

B. Material und Methode

1.	Die untersuchten Materialien und ihre Verarbeitung	S. 47
2.	Die Versuchsanordnung	S. 50
2.1.	Herstellung der Metallprüfkörper	S. 51
2.2.	Herstellung der Proben	S. 55
2.3.	Bestimmung der Zugfestigkeit	S. 64
3.	Angaben zur statistischen Auswertung	S. 67

C. Ergebnisse

1.	Gruppe A. : Der Einfluß der Deformationsrate auf die Verbundfestigkeit Metall - Kunststoff und auf die Bruchmechanismen	S. 72

1.1.	Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff von der Deformationsrate	S. 72
1.2.	Die Abhängigkeit der Bruchformen von der Deformationsrate	S. 78
1.3.	Interpretation der Bruchmechanismen	S. 80
2.	Gruppe B. : Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall (Phantommetall)-Kunststoff von der Art des Kunststoffes. (Heiß- oder Kaltpolymerisat)	S. 83
3.	Gruppe C. : Der Einfluß des Metalls sowie unterschiedlicher Oberflächenbeschichtungen des Metalls auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff und auf die Bruchmechanismen	S. 85
3.1.	Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff von der Art des Metalls (Phantommetall oder Degulor M) und von der Oberflächenbeschichtung	S. 85
3.1.1.	Der Einfluß des Metalls auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff	S. 89
3.1.2.	Der Einfluß der Oberflächenbeschichtung auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff	S. 90
3.2.	Der Einfluß der Art des Metalls sowie der Oberflächenbeschichtung auf die Bruchmechanismen	S. 92
	Anhang zu Gruppe C. : Der Einfluß des Sandstrahlens der Metallprüfkörper auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff	S. 94
4.	Gruppe D. : Der Einfluß der Retentionsperlen auf die Verbundfestigkeit Metall/Kunststoff und auf den Bruchmechanismus	S. 96

D. Diskussion der Ergebnisse S. 99

E. Zusammenfassung S. 109

F. Tabellarischer Anhang der Einzelmeß-ergebnisse S. 112

Literatur S. 127

A. Einleitung und Problemstellung

1. Einleitung

Die in der zahnärztlichen Prothetik verwendeten Verblendkunststoffe sind in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher werkstoffkundlicher Untersuchungen gewesen. Unter verschiedenen Gesichtspunkten sind sie dabei auf ihre Verwendungsfähigkeit überprüft worden. Wiederholt stand das Problem der Haftung der Kunststoffe an Metallen im Mittelpunkt der Betrachtungen.

Oft wurden zum Teil stark voneinander abweichende Versuchsanordnungen beschrieben und angewendet, die aber keineswegs immer vergleichbare Ergebnisse lieferten. Im Laufe der Zeit setzten sich einige Untersuchungsmethoden verstärkt durch, aber eine Normung für die Prüfung der Verbundfestigkeit des Systems Metall-Kunststoff besteht bis heute nicht..

Für industriell angewandte Produkte, besonders für Klebstoffe, sind solche Richtlinien erarbeitet worden und festgelegt. Untersuchungen an dentalen Kunststoffen orientieren sich deshalb immer wieder an den dort benutzten Verfahren.

Schwickerath, H. (53, 55, 56) entwickelte das Konzept der Biegefestigkeitsprüfung für dentale Materialien und wendete es in einer Reihe von Arbeiten an. Auch Kronen, A. (21) verwendete unter anderem dieses Verfahren.

Kaiser, B. (18) bediente sich bei ihren Untersuchungen an schmelzadhäsiven Kunststoffen des Verfahrens der Zugscherfestigkeitprüfung, das ebenfalls in der Technik gebräuchlich ist.

Zugfestigkeitsuntersuchungen wurden durchgeführt beispielsweise von Stüben, J. und Lockowandt, P. (65), von Waldecker, P.R. (71), von Rossbach, A (42) und Schwickerath, H. (57).

Der letztere weist allerdings darauf hin, daß die Ergebnisse solcher Untersuchungen nur innerhalb einer Beanspruchungsart direkt miteinander vergleichbar seien.

Wegen der Vielfalt der Verfahren bestehen daher Schwierigkeiten, die Aussagen verschiedener Arbeiten in Einklang zu bringen und die zahlreichen einzelnen Erkenntnisse auf einer gemeinsamen Basis vergleichend zu bewerten. Ein Grund für die große Zahl der Methoden mag sein, daß in den verschiedenen Instituten, die sich mit zahnärztlicher Werkstoffkunde befassen, nicht immer die gleichen technischen Voraussetzungen für standardisierte Prüfverfahren gegeben sind.

Weitere Schwierigkeiten treten auf, wenn versucht wird, der Forderung nach weitgehend genormten Werkstoffprüfungen einerseits zu entsprechen, andererseits sich aber an den Verfahrensweisen der Praxis zu orientieren.
Der Laborversuch, der im Sinne der Reproduzierbarkeit des Verfahrens dazu zwingt, unter standardisierten Versuchsbedingungen zu arbeiten, soll andererseits auch eine Aussage über die Erfolgssicherheit des untersuchten Verfahrens in der Praxis ermöglichen.

So weist beispielsweise Rink, G. (41) auf die erhebliche Streubreite bei der Herstellung von Kunststoffversuchskörpern unter Verwendung von Gipseinbettung hin und kommt zu dem Schluß, daß für vergleichende Untersuchungen Gips strikt abzulehnen sei.

Es erhebt sich die Frage, inwieweit hier nicht generell zwischen reinen Werkstoffprüfungen und Verfahrensbeurteilungen zu unterscheiden ist und welcher theoretische Hintergrund in jedem der Fälle das Vorgehen mitbestimmen sollte. Es ist zu diskutieren oder auch zu untersuchen, welche Erkenntnisse der Grundlagenforschung, gerade bei Untersuchungen an Polymeren, überhaupt die Prüfverfahren und die spätere Praxis berühren und berücksichtigt werden müssen.

Von einer Reihe von Autoren ist bei Zugfestigkeits- und Zugscherfestigkeituntersuchungen am Verbundsystem Metall-Kunststoff fast einheitlich mit Vorschubgeschwindigkeiten von 50 $mm \cdot min^{-1}$ gearbeitet worden, (Häufglöckner, H. (11), Rossbach, A. (42), Schwindling, R. und Reichert, P. (59), Waldecker, P.R. (71) und Kaiser, B. (18)), ohne eine Begründung für die gewählten Bedingungen zu nennen. Andere Autoren wiederum machen gar keine Angaben über die Verstreckgeschwindigkeit in ihren Versuchen. (Szondy, I. (66), Schwickerath, H. (57)).

In dieser Arbeit untersuchten wir deshalb zunächst den Einfluß der Verstreckgeschwindigkeit auf die Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung an Metallprüfkörpern mit Retentionsperlen, in Anlehnung an die Versuche von Rossbach, A. (42). Weitere Versuche galten dem Einfluß des Aufrauhens, d.h. des Sandstrahlens der Metalloberflächen sowie des Vorhandenseins mechanischer Retentionen überhaupt auf die Trennvorgänge und die resultierenden Haftfestigkeitswerte. Schließlich wurde untersucht, ob unterschiedliche Haftwerte an verschiedenen Metallen zu beobachten sind.

Auch der Einfluß haftvermittelnder Komponenten wurde versucht zu ermitteln, wobei die Verbundfestigkeit durch ein Zwischenkleben mit Nuva-Seal^{R} , einem niedrig-viskösen, im UV-Licht polymerisierenden Kunststoff, verbessert werden sollte.

2. Die Chemie dentaler Kunststoffe

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Methacrylate lassen sich auf ihre chemischen Grundlagen und ihre Verarbeitung zurückführen. Es soll deshalb hier auf einige wesentliche werkstoffkundliche Aspekte eingegangen werden.

Kunststoffe sind nach heutiger Begriffsbestimmung makromolekulare organische Werkstoffe, die entweder durch Umwandlung aus Naturprodukten (z.B. Gummi, Celluloid) oder rein synthetisch aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. (Eichner, K. (8)). Definitionsgemäß weisen sie ein Molekulargewicht auf, das größer als 10000 ist, und bestehen aus mehr als 1500 Einzelmolekülen.

Die synthetischen Kunststoffe lassen sich dabei in drei Hauptgruppen untergliedern:

1.) Polykondensationsprodukte: wie z.B. Nylon, Perlon, Polyamide, Polyester, Pheno- und Aminoplaste u.a.

2.) Polyadditionsprodukt: wie z.B. Polyurethane

3.) Polymerisationsprodukte: wie z.B. Polyäthylen, Polystyrole, PVC, Acrylate u.a.

Diese drei Gruppen unterscheiden sich wesentlich in der Art ihrer Anlagerungsreaktionen zu Makromolekülen.

ad 1.) : Bei den Polykondensaten lagern sich zwei oder mehr Moleküle unter Abspaltung eines einfachen, kohlenstoffreien Produktes (meist H_2O) zusammen. Das entstehende Reaktionsprodukt weist daher eine andere stöchiometrische Zusammensetzung auf als der Ausgangsstoff. Polykondensate sind in der Mehrzahl Duroplaste.

ad 2.) : Die Polyaddition ist der Polykondensation verwandt, nur werden keine Nebenprodukte abgespalten, weshalb das entstehende Makromolekül die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung aufweist wie die Mischung seiner Ausgangsstoffe.

Der Aufbau der Ketten erfolgt durch Reaktion mit nucleophilen Teilchen, wobei neue Bindungen meist über Sauerstoff - oder Stickstoffatome gebildet werden. Polyaddukte sind überwiegend thermoplastisch, teilweise aber auch duroplastisch.

ad 3.) : Bei der Polymerisation reagieren gleiche Ausgangsprodukte ohne Bildung von Abspaltungsprodukten. Polymerisieren können Stoffe, die einfache oder mehrfach ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen aufweisen.

Haefeli, M. (10) beschreibt den Mechanismus der Polymerisation: Die C-Doppelbindung ist energiereicher und reaktiver als die einfache und hat unter bestimmten Voraussetzungen die Tendenz, in die letztere überzugehen, wobei zwei freie Valenzen entstehen (Startreaktion). Dabei wird Energie in Form von Wärme frei (Polymerisationswärme) und in unmittelbarer Folge entsteht eine neue chemische Verbindung, da Stoffe mit freien chemischen Valenzen nicht beständig sind. Für die Auslösung dieses Vorganges bedarf es eines äußeren Einflusses. Dieser kann chemischer oder physikalischer Natur sein, also beispielsweise von reaktionspotentiellen Stoffen, wie Peroxiden, oder auch durch Wärme oder Licht verursacht werden. Jedes von einem solchen Einfluß getroffene Molekül wird vorübergehend selbst zu einem aktivierten Gebilde, das in der Lage ist, zwei weitere Moleküle zu aktivieren, d.h. ihre Doppelbildung zu sprengen. Der Vorgang kann sich wegen der immer wieder neu entstehenden freien Valenzen fortlaufend wiederholen (Kettenbildung), und das Ergebnis stellt ein Polymeres des Ausgangsstoffes dar. Die Anzahl der chemisch zusammengeschlossenen Grundmoleküle wird Polymerisationsgrad genannt. Prozentual bleibt die Elementarzusammensetzung gewahrt, einzig das Molekulargewicht vermehrt sich nach Maßgabe des Polymerisationsgrades.

Die Polymerisation verläuft nicht linear, sondern die Makromoleküle bilden unregelmäßig ineinander verschlungene Ketten, die nicht völlig frei beweglich sind. Durch Dipol- bzw. Wasserstoffbrücken kommt es zu intermolekularen Verbindungen.

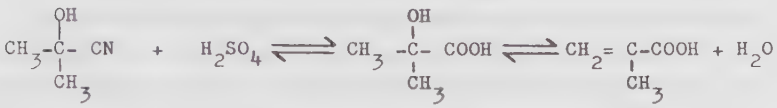
Eine Quervernetzung läßt sich auch willkürlich durch den Zusatz von speziellen Vernetzern herbeiführen. Bei diesen Stoffen handelt es sich um Monomere, die mehrere ungesättigte Bindungen aufweisen und die durch Einbau in den polymerisierenden Kunststoff die Bildung von Seitenketten verursachen, womit sich ein Netzwerk ausbildet. Dies läßt sich auch als ein Sonderfall der Mischpolymerisation auffassen (cross-linkage). Charakteristische Vertreter dieser Gruppe sind das Triäthylenglykoldimethacrylat und das Divinylbenzol.

Nach Schreiber, S. (50) und Rehak, R. (38) hat die Vernetzung einen wesentlichen Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Endproduktes: Der Kunststoff wird härter, ist lösungsmittel- und temperaturbeständiger, d.h. die Thermoplastizität ist auf wesentlich höhere Temperaturbereiche beschränkt, und auch die Quellbarkeit ist vermindert. Nach Dewein, H. (6) setzen aber die zunehmende Sprödigkeit und die herabgesetzte Biegewechselfestigkeit der Anwendung Vernetzer gewisse Grenzen.
Die Acrylsäure war zwar bereits 1850 von dem deutschen Chemiker Retenbacher entdeckt worden, ihre Polymerisationsprodukte wurden aber erst ab 1927 industriell hergestellt. Obwohl neu entwickelte Kunststoffe laufend auf ihre Verwendungsfähigkeit für zahnmedizinische Zwecke hin untersucht wurden, erwies sich erst der Methylester der Methacrylsäure als brauchbar, während eine Vielzahl seiner übrigen Derivate sich nicht bewährte oder sogar toxisch war.

Die Darstellung des heute in der Zahnheilkunde gebräuchlichen Methylmethacrylates erfolgt durch die Acetoncyanhydrinsynthese:

Aceton Blausäure Acetonhydrin

Acetonhydrin wird durch alkoholische Schwefelsäure zu Oxybuttersäure verseift, und durch Wasserabspaltung entsteht die Methacrylsäure:



Acetonhydrin	Schwefelsäure	Oxybuttersäure	Methacrylsäure

Der Methylester der Methacrylsäure wird mit Methylalkohol unter Wasserabspaltung gewonnen:

Methacrylsäure	Methylalkohol	Methylmethacrylat

Der Methacrylsäuremethylester hat folgende physikalische Konstanten:

Siedepunkt:	100,3 °C
Molekulargewicht:	100
Dichte:	0,935
Polymerisationswärme:	13 Kcal/mol

Die Dichte des polymeren Esters beträgt 1,18. Dies zeigt, daß bei der Polymerisation des reinen Monomeren eine erhebliche Schrumpfung auftritt, die Weikart, P. (75) mit 23,3 % angibt. In der zahntechnischen Anwendung traten so große Schwierigkeiten auf, paßgenaue Werkstücke herzustellen.

Erst die Einführung des Pulver-Flüssigkeitsverfahrens (Paladon-Verfahren) 1936 brachte eine Lösung mit einer Schrumpfung von nur noch unter 7 %, (Eichner, K. (8)), wobei aus monomerer Flüssigkeit und polymerem Pulver ein knet- und formbarer Teig hergestellt wurde (chemoplastisches Verfahren).

Bei den heute handelsüblichen Kunststoffen besteht das Pulver meistens aus sogenannten Perlpolymerisaten, die dadurch gewonnen werden, daß das Monomere in einer anderen Flüssigkeit suspendiert und zur Polymerisation gebracht wird. Die entstehenden einzelnen Kügelchen präsentieren sich als feinsandiges Pulver.

Dieses Verfahren bietet einige wichtige Vorteile für die Qualität des späteren Polymerisates: Es gewährleistet ein besonders hohes und gleichmäßiges Molekulargewicht, da im Suspensionsverfahren die entstehende Polymerisationswärme besonders gut abgeführt werden kann. Nach Rehberg, H.J. (39) und Uhlig, U. (67) führt eine niedrige Polymerisationstemperatur zu einem hohen Molekulargewicht, d.h. zu langen Ketten, und ein gleichmäßig hochmolekulares Gefüge des späteren Kunststoffs ist damit gewährleistet.

Je nach Bedarf kann bereits in diesem Stadium das Polymere durch Zusatz von anorganischen Pigmenten (Metalloxiden) eingefärbt werden. Man verhindert auf diese Weise ein späteres Entmischen oder Schlierenbildungen beim Ansetzen des Kunststoffes.

Zur Auslösung der Polymerisation bzw. zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation des Monomeren dienen bei Warm- und Kaltpolymerisaten verschiedene Systeme:

Das Monomere enthält einen Stabilisator, der die Selbstpolymerisation durch Licht und Wärme verhindern soll. Es handelt sich dabei in der Regel um einen Benzolabkömmling, wie

Hydrochinon, Resorzin oder Pyrogallol. Dem Pulver ist als Oxidationsmittel ein Peroxid (Benzoylperoxid) zugesetzt. Beim Mischen von Monomer und Polymerpulver wird das Peroxid durch das z.B.Hydrochinon reduziert, wobei das letztere selbst zu Chinon oxidiert wird. Der Stabilisator wird dadurch inaktiviert und es kommt zur Öffnung von Doppelbindungen, d.h. zur Startreaktion. Dieser Vorgang wird auch als Redox-Katalyse bezeichnet und ist von der Zufuhr von Wärme abhängig.

Bei den Kalt- oder Autopolymerisaten, bei denen die Polymerisation ohne Wärmezufuhr schon bei Raumtemperatur einsetzt, wurde zu Beginn der Entwicklung im Monomer als Katalysator ein tertiäres Amin gelöst. Beim Mischen von Monomer und Polymerpulver entstand nach Inaktivierung des Stabilisators durch Oxidation aus dem Peroxid und dem tertiären Amin ein tertiäres Aminoxid, das die Polymerisation stark aktivierte.

Durch eine starke Verfärbungstendenz der Oxide unter UV-Lichteinfluß und eine starke Toxizität wurde dieses Verfahren durch andere Katalysatoren ersetzt. Das sind Stoffe, die unverändert aus den chemischen Reaktionen hervorgehen. Dazu zählen u.a. die Sulfinsäuren (organisch substituierte Derivate der schwefligen Säure), Sulfonamine, Sulfoncarbinole und Mercaptane. Weiter enthalten sind außerdem Co-Katalysatoren und Beschleuniger.

Eichner, K. (8) schreibt, daß die heute gebräuchlichen Kaltpolymerisate sich in ihren mechanischen Eigenschaften durchaus mit guten Heißpolymerisaten gleichsetzen lassen.

Den Vorteilen der Kaltpolymerisate, einer weniger aufwendigen Verarbeitung, geringen inneren Spannungen und einer großen Formgenauigkeit, d.h. einer geringen Polymerisationsschrumpfung, stehen seit geraumer Zeit Bedenken hinsichtlich ihrer biologischen Verträglichkeit gegenüber.

Immer wieder waren Reizungen der Schleimhäute provoziert worden. Ursache dafür war der nur schwer zu senkende Restmonomergehalt, der sich mitunter auch negativ auf die Festigkeit des Materials auswirkte, obwohl es als nachgewiesen gilt, daß auch der Monomeranteil selbst der Polymerisation unterliegt (Rink, G. (40)).
Es wird daher gefordert, daß Kaltpolymerisate vor der Inkorporation in Wasser gelagert werden sollen, um so durch ein Herauslösen den Gehalt an nicht polymerisiertem Monomer zu reduzieren.

3. Die Entwicklung der Verblendkrone

Seit den Anfängen der Prothetik besteht das Bestreben, dem sichtbaren Teil des Zahnersatzes ein Aussehen zu geben, das den natürlichen Zähnen möglichst weitgehend entspricht.

Weidner, R. (74) stellt in seiner Dissertation einen umfassenden Überblick über die historische Entwicklung der Verblendkrone zusammen:

Fauchard, der als eigentlicher Begründer der zahnärztlichen Prothetik angesprochen wird, beschreibt in seiner 1728 erschienenen Arbeit "Le chirurgien dentiste" das Emaillieren und die Herstellung eines vollständigen Emaillezahnes. Er befestigte an seinen Gebissen aus Elfenbein und Knochen Goldplättchen, die er mit Emaille überziehen ließ. Auch Mouton, der im Jahre 1746 die Erfindung der Goldkrone für sich in Anspruch nimmt, versuchte seine Kronen zu emaillieren.

Gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde das Porzellan durch den Apotheker Duchâteau und den Zahnarzt Chemant in die Zahnheilkunde eingeführt. Delabarre (1820) und Allen (1846) versuchten, Platingebisse mit Porzellan zu verblenden. Wenig später brachte Thom (1857) in England eine auswechselbare Porzellanfacette heraus.

Mit den damaligen technischen Voraussetzungen waren jedoch die Erfolge recht beschränkt. Dennoch wurde das Ziel, zahnähnlich aussehende Kronen zu fertigen, ständig weiter verfolgt. Mit der Verbesserung der technischen Arbeitsverfahren vergrößerten sich gegen Ende des 19. Jahrhunderts die Möglichkeiten, und in der Folgezeit entwickelten sich drei Kronenarten, die zunächst gleichwertig nebeneinander Anwendung fanden:

1. Die Fensterkrone
2. Die Halbkrone
3. Die Verblendkrone

Aus Gründen der Statik und der Kariesprophylaxe wurden die beiden ersteren Typen im Laufe der Entwicklung verworfen, während die Verblendkrone allgemeine Verbreitung fand. Erst seit der Verbesserung der Abform- und Präparationsmöglichkeiten wird die Teilkrone wieder vermehrt angewendet.

Die Herstellung der Kronengerüste wechselte im Laufe der Zeit ebenso stark wie die Art und die Befestigung der Verblendungen. Waldecker, P.R. (71) weist auf die wichtigsten Entwicklungen hin: von weißem Kautschuk über Porzellanfacetten und Kunststoffschalen bis hin zu den heute gebräuchlichen kalt- und warmpolymerisierenden Kunststoffen und der Aufbrennkeramik.

Eine fast unübersehbare Vielfalt von Gerüstkonstruktionen ist bekannt geworden, und spiegelt sich wieder in den unterschiedlichen Namen der einzelnen Arten von Verblendkronen.

Bereits in den sechziger und siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden in Amerika Typen von Facettenkronen bekannt. Nach Rank, A. (35) haben Wood 1864 und Webb 1872 emaillierte Goldkronen bzw. Facettenkronen verwendet. Erst um 1900 soll dieser Kronentyp auch in Europa Verbreitung gefunden haben, nachdem die Vorteile der Vollkrone in Bezug auf statische Festigkeit und Funktion erkannt worden waren. Besonders dem Einfluß Staintons soll dies zu verdanken sein, der auch auf die kariesprophylaktischen Vorzüge der Vollkrone aufmerksam gemacht hatte.

Bis um etwa 1928 die Lehre von den Herdinfektionen aufkam, wurden überwiegend verschiedene Stiftzahnkonstruktionen verwendet, besonders auch als Brückenanker im Frontzahnbereich. Um den gewünschten kosmetischen Erfolg zu erzielen, wurden die Pfeilerzähne bedenkenlos devitalisiert. Kamen keine Stiftzähne zur Anwendung, so wurden bis um 1930 Porzellankrampfacetten in Europa und auswechselbare Facetten nach Steele in Amerika zur Verblendung benutzt.

Weidner, R. (74) weist im einzelnen auf Konstruktionen von Machwürth, Escher, Schenk, Langh, Weiser, Peeso, Rank und Schwartz hin. Wenn auch die genannten Autoren für ihre Facettenkronen vitale Frontzähne als Indikationsgebiet nannten, so kamen doch in der Praxis fast ausschließlich devitale Zähne in Frage, da entweder die Facetten zu prominent waren oder die Pulpen bei der scharfen Präparation tangiert wurden.

Erst nach 1930 wurde die bedenkenlose Devitalisation aus prothetischer Indikation verworfen. Man versuchte, bei der Entwicklung von Verblendkronen mehr biologischen Überlegungen gerecht zu werden, da man erkannt hatte, daß auch exakte Wurzelkanalbehandlungen eine fokale Infektion nicht mit Sicherheit ausschließen konnten. Erst die in der Folgezeit aufkommenden Neukonstruktionen berücksichtigten gleichzeitig die Forderungen nach Vitalerhaltung der Pulpa, einer zufriedenstellenden kosmetischen Wirkung, funktionellen Gesichtspunkten und einer ausreichenden Festigkeit.

Die Präparation für die Verblendkronen entsprach immer mehr den Vorstellungen, die auch heute noch Gültigkeit besitzen, und allgemein wurde von verschiedenen Autoren auf die Notwendigkeit einer fazilen Stufe hingewiesen. Obwohl einzelne Konstruktionen sich weiterhin voneinander unterschieden, zeichnete sich ein neuer Trend vom Lötverfahren zum Gußverfahren ab.

Entscheidende Schwierigkeiten blieben aber bei der Verblendung ungelöst. Die Verarbeitung der Facetten bzw. ihre Verbindung mit dem Metallgerüst entschieden über die Haltbarkeit der Kronen und ihre kosmetische Wirkung. Die verwendeten Porzellanfacetten wurden von den Autoren Heintz, Mitchell, Frank, Thielemann, Boreth (zit. nach Weidner, R. (74)) zum Teil einzementiert, eingeschoben oder durch Krampons befestigt. Es blieb jedoch in jedem Fall das Problem eines sicheren Dauererfolges.

Erst die Einführung der Kunststoffe in die Zahnheilkunde eröffnete weitere Wege und gab zu neuen Hoffnungen Anlaß.

Jesensky, J. (17) brachte 1941 als erster eine mit dem Kunststoff "Palapont" verblendete Krone heraus, die sich aber als nicht optimal erwies. Er durchbohrte das Metallgerüst noch zur besseren Retention für den Kunststoff und versuchte das Durchscheinen des Metalls durch das Auflegen einer dünnen Schicht Papier zu verhindern. Außerdem verzichtete er auf eine ausgeprägte Stufenpräparation.

Krampera, V. (19) entwickelte diese Krone weiter und schuf damit 1946 die erste, auch noch nach heutigen Maßstäben brauchbare Kunststoffverblendkrone. Seine Stumpf-Präparation wies eine faziale Stufe auf. Das Problem der Retention und Farbgebung löste er, indem er farblich sorgfältig ausgesuchten Kunststoff in zwei Arbeitsphasen in den entsprechend ausgestalteten Rahmen des nicht durchbohrten Metallgerüstes polymerisierte. Diese Krone entsprach bereits den später von Rank, A. (36) und Voss, R. (69) aufgestellten Forderungen.

1947 wurde eine Reihe weiterer Konstuktionen veröffentlicht, die zum Teil aber noch auf dem Prinzip der Fensterkrone basierten:

Fürst, R. (9) beschrieb eine stufenlos präparierte, labial gefensterte Facettenkrone, bei der der Kunststoff teilweise dem Zahnstumpf anlag. Pröll, F. (34) entwickelte eine Fensterkrone, der eine Band- bzw. Ortonkrone zugrunde lag und bei der der Stumpf labial eine hohlkehlförmige Präparation aufwies.

Die von Pfeiffer, N. (33) vorgeschlagene Krone entsprach weitgehend der Konstruktion von Pröll, F. (34), unterschied sich aber von dieser durch eine ca. 2 mm breite faziale Stufe und anders gestalteten Retentionen für den Kunststoff.

1948 stellte Mathé, G. (24) eine gegossene Vollkrone vor, die ein vollmetallenes Facettenlager und einen Metallkantenschutz für den Kunststoff aufwies. Mathé, G. (25) veröffentlichte 1953 eine doppelwandige Verblendkrone, die dem Kunststoff eine bessere Retention bieten sollte, denn trotz Kantenschutz hatte der Autor festgestellt, daß sich die Verblendungen vom Metallgerüst gelöst hatten.

Auch Rank, A. (37) entwickelte eine Verblendkrone unter Verwendung einer Hohlfacette, die er aus einem vorfabrizierten Kunststoffzahn herausschliff und mit Autoplymerisat befestigte.

Nach dieser ersten Entwicklungsphase wurden die Anforderungen, die grundsätzlich an eine Verblendkrone zu stellen sind, in den Arbeiten von Rank, A. (36) 1952 und Voss, R. (69) 1957 zusammengefaßt:

1.) Der Zahn muß ringsum gefaßt sein wie bei einer Vollkrone.

2.) Der Platz für die Facette muß dadurch gewonnen werden, daß fazial eine Schulter präpariert wird.

3.) Auch die Schulter soll von Metall gefaßt sein.

4.) Kaufläche und Schneidekante müssen so geformt und dimensioniert sein, daß der Metallkörper der Krone allein den Kaudruck aufnimmt.

5.) Die Blende muß mehr als ein Jahrzehnt Farbe und Form behalten und möglichst natürlich aussehen.

6.) Die durch Angliederung einer Brücke auftretenden Belastungen muß der Metallkörper der Krone aufnehmen und auf den Pfeiler übertragen.

Grundlegende neue Gesichtspunkte zeigten sich, als die Metallkeramik ernsthaft in Betracht gezogen wurde. Zwar hatte Mathé, G. (23) schon 1933 über den Ungarn Hejcmann berichtet, der mit

emaillierten Kronen gute Erfolge erzielt hatte. Aber erst 1956 wurden von Silver, M. und Mitarbeitern (61) eine brauchbare Methode der Metallkeramik vorgestellt, die seitdem zunehmend in der Praxis Verwendung fand. 1962 wurde das VMK-Degudent^{R}-System in Deutschland eingeführt, dem 1965 die Biodent-Herador-Keramik folgte. Da die Aufbrennkeramik nicht Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit ist, soll sie hier nicht weiter angesprochen werden.

Trotz der vorteilhaften kosmetischen und biologischen Eigenschaften keramischer Verblendungen aber mußte man bald als großen Nachteil die Bruchanfälligkeit und Sprödigkeit des Materials erkennen. Darüberhinaus bieten sich kaum Möglichkeiten zur Restaurierung abgeplatzter Verblendungen bereits eingesetzter Arbeiten. Mathé, G. (27) weist besonders darauf hin.

Daher beschäftigt man sich auch weiterhin mit Verblendkunststoffen. Von der großen Zahl der Autoren seien hier nur die wichtigsten genannt: Voss, R. (70), Singer, F. (62, 63), Ackermann, H. (1), Wannenmacher, E.P. (72), Schroeder, A. (51), Münch, F.C. (30), Mathé, G. (26, 27), Birke, P. (3), Schmeißner, H. (47) und Windecker, D. (76, 77).

Auch in jüngster Zeit noch werden neu auf den Markt kommende Kunststoffe zum Anlaß genommen, sich mit dem Thema Kunststoffverblendung zu befassen, wie die Arbeiten von Rossbach, A. (42), Schwickerath, H. (57), Kronen, A. (21) und Waldecker, P.R. (71) aufzeigen.

4. Die Haftung von Kunststoffen an Metallen

Nach der Entwicklung einer sowohl physiologisch wie statisch verwendbaren Verblendkronenkonstruktion trat als zweites, fast gleichrangiges Problem die dauerhafte Verbindung der Materialien Kunststoff und Metall in Erscheinung.

Eine Reihe von Autoren (Janke, G. (14) und (15), Schmeißner, H. (48), Appenrodt, L. (2), Bücking, G. (5)) widmete sich diesem Problem und untersuchte neue Verfahren zur Verbesserung der Verbundfestigkeit. Es sei hier besonders auf das Nachpreßverfahren von Janke, G. hingewiesen, mit dem unter anderem Spaltbildungen während der Polymerisation vermieden werden sollten.

Allgemein wurde von den verschiedenen Autoren (Janke, G. (15), Spreter von Kreudenstein, Th. (64)) die Auffassung vertreten, daß die Haftung der Materialien aneinander auf rein mechanischer Verankerung beruht und entsprechend für ausreichende Retentionen zu sorgen sei.

Daß aber beim Zusammenhalt des Verbundsystems außer mechanischen Verbindungen weitere Komponenten eine Rolle spielen, zeigen die grundlegenden Arbeiten aus der industriellen Klebstofftechnologie, die sich mit dem Problem des Klebens bzw. der Haftung von Kunststoffen an Metallen befassen.

4.1. Die Haftung an Oberflächen

Bei Betrachtungen über die Festigkeit von Mehrschichtensystemen ist es oft schwierig, eine eindeutige Zuordnung der verwendeten Terminologie zu den verschiedenen Phänomenen zu finden. Eine Reihe von Autoren hat versucht, hier die Begriffsbestimmungen durch klare Definitionen zu vereinfachen.

Schwickerath, H. (58) weist darauf hin, daß bei jeder Konstuktion, bei der Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften verbunden werden, der Begriff der Haftung bzw. Adhäsion sehr differenziert gebraucht werden sollte. Er schlägt folgende Definition vor: "Die Größe der Haftung kann durch den Wert der Beanspruchung ausgedrückt werden, der die Verbindungsstelle bis zur Trennung ausgesetzt werden kann. Sie ist deswegen besser mit Verbundfestigkeit zu bezeichnen."

Auch Stüben, J. und Lockowandt, J. (65) meinen, daß bei Verbundsystemen der Eindeutigkeit halber besser zwischen Haftung und Adhäsion unterschieden werden sollte.

Michel, M. (29) betrachtet bei dem Begriff des Klebens die "Summe aller Bindungen, die zu einer Haftung führen". Er definiert die Adhäsion als "die Normalkraft, bezogen auf die Einheitsfläche, die notwendig ist, um einen Klebefilm vom Substrat zu lösen". Damit kommt er der Definition von Schwickerath sehr nahe.

Schwarz, H. und Schlegel, H. (52) geben eine formal sehr geschickte Begriffsbestimmung, in dem sie übergeordnet als allgemeinen Terminus von Haftung sprechen und unterteilen in mechanische und spezifische Adhäsion.

Ebenso wie über die Terminologie besteht auch über die Faktoren, die die Haftung bewirken, noch keine völlige Klarheit.

In der Literatur werden zahlreiche Phänomene diskutiert, die in diesem Zusammenhang eine denkbare Rolle spielen können. Allgemein findet sich aber eine Unterteilung in zwei große Gruppen, die formal der Unterteilung von Schwarz, H. und Schlegel, H. (52) folgt und die auch wir in den folgenden Betrachtungen der besseren Übersicht halber verwenden wollen:

1.) Die mechanische Adhäsion bzw. Haftung
2.) Die spezifische Adhäsion

Unter m e c h a n i s c h e r Haftung versteht man die rein mechanische Verankerung eines festen Klebstoffes in Rauhigkeiten und Poren der Oberfläche des festen Stoffes (Kaiser, B. (18)). Man war lange Zeit der Ansicht, daß die mechanische Verankerung die einzige Ursache für die Haftung sei. Heute neigt man mehr dazu, die mechanische Verankerung bei Klebungen für untergeordnet zu halten, abgesehen von Verbindungen an porösen oder faserigen Materialien.

Da sich experimentell gezeigt hat, daß die Haftung (Adhäsion) größere Werte annehmen konnte als die Eigenfestigkeit (Kohäsion) des Klebemittels, nahm man an, daß weitere Kräfte an den Grenzflächen wirken müßten. Man bezeichnete diese als s p e z i f i s c h e Adhäsion und führte sie auf vier Ursachen zurück:

1.) Adsorption
2.) Chemosorption
3.) Elektrostatik
4.) Diffusion

Unter A d s o r p t i o n faßte man die zwischenmolekularen van der Waals'schen Kräfte zusammen, die auch als Nebenvalenzen bezeichnet werden. (Eine Sonderstellung hierbei nehmen die Wasserstoffbrücken ein.) Sie sind der Grund für die Ausbildung einer molekularen Nahordnung infolge gegenseitig orientierter elektrischer Felder, wobei energetisch begünstigte Zustände entstehen können.

Michel, M. (29) und DeBruyne, N.A. und Houwink, R. (4) unterscheiden im wesentlichen drei Arten von Orientierungseffekten:

Der D i p o l e f f e k t (Keesom-Kräfte) wird verursacht durch unsymmetrische Ladungsverteilung in elektrisch neutralen Molekülen. Einen Parameter für die elektromagnetische Asymmetrie stellt das Dipolmoment μ dar, das gegeben ist durch die Ladung e und den Abstand des Ladungsschwerpunktes d . Es gilt folgende Beziehung:

$$\mu = e \cdot d$$

Dieses permanent vorhandene elektrische Dipolmoment des Moleküls induziert in einem anderen ebenfalls ein Dipolmoment. Diese ziehen sich dann gegenseitig an. Die Reichweite dieser energetischen Wechselwirkung beträgt 4 - 5 Å.

Die D i s p e r s i o n s k r ä f t e (London-Kräfte) gehen von wellenmechanischen Überlegungen aus. Aufgrund der ständig wechselnden Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwerpunkte elektrischer Ladungen entsteht ein in Phase schwingendes System zweier benachbarter Teilchen, die sich ständig gegenseitig einen Dipol induzieren. Die Dispersionskräfte sind unpolar und treten zwischen allen geladenen und ungeladenen Atomen auf. Sie sind in fast allen organischen Verbindungen für 80 bis 100 % der Kohäsionskräfte verantwortlich, weshalb sie auch als die wichtigsten angesprochen werden. Ihre Reichweite beträgt 3,5 - 4,5 Å.

Die I n d u k t i o n s k r ä f t e (Debye-Kräfte) stellen eine zweite Klasse von Kohäsionskräften dar, die für die Adhäsion allerdings von geringerer Bedeutung sind. Da die auftretenden Kräfte von der Größe der Asymmetrie der Ladungsverteilung abhängen, werden sie als polare Kräfte aufgefaßt. Wird allerdings die Asymmetrie der Ladung erheblich, so werden die elektrostatischen Kräfte bedeutender als die Induktionskräfte. Ist dagegen die Polarität gering, so können sie neben den Dispersions-

kräften vernachlässigt werden. Die Reichweite der Debye-Kräfte beträgt ebenfalls 3,5 - 4,5 Å.

Michel, M. (29) sieht in den Adsorptionseffekten die wesentliche Begründung der Haftkräfte. Er räumt jedoch ein, daß durch diese Modelle nicht sämtliche Phänomene zu beschreiben sind. Die Wechselwirkungskräfte, die selbst unter optimalen Bedingungen, d.h. einer idealen Benetzung und einer idealen Verteilung, rein theoretisch ableitbar sind, reichen nicht aus, die empirisch gefundenen Haftwerte zu erklären.

Erheblich höhere Kräfte entwickeln die Hauptvalenzbindungen, die unter dem Begriff C h e m o s o r p t i o n zusammengefaßt sind. Die hierzu gehörende Ionen- bzw. heteropolare Bindung spielt bei der Betrachtung von Kunststoffklebern keine Rolle. Diskutiert wird die Kovalente- bzw. homöopolare Bindung (Atombindung). Diese Bindungsart kommt zustande durch die Bildung gemeinsamer Elektronenpaare, wodurch benachbarte Atome jeweils eine Oktettbesetzung erreichen (nach Bohr). Nach Schrödinger's Theorie besteht die Kovalenz in der Ausbildung gemeinsamer Elektronenwolken und der Erreichung eines energetisch stabilen Zustandes. Da die Reichweite derartiger kovalenter Bindungen aber mit 1 - 2 Å sehr gering ist, wird bezweifelt, daß ihr Zustandekommen bei der Benetzung mit makromolekularen Stoffen überhaupt wahrscheinlich ist.

Auch die e l e k t r o s t a t i s c h e Theorie (von Deryagin und Krotova), auf die Seidler, P.O. (60) hinweist, soll erklären, warum experimentell gefundene Zugfestigkeitswerte über den theoretisch zu erwartenden liegen. Danach soll bei der Trennung von Stoffen, die sich in ihrem elektrischen Verhalten unterscheiden, in den Grenzflächen eine Doppelschicht entstehen.

Michel, M. (29) schreibt, daß es gelungen sei, im Hochvakuum eine Emission von Elektronen nachzuweisen, und daß die Festigkeit der Klebeverbindung sowie die Geschwindigkeit der

emittierten Elektronen eine Funktion der Verstreckgeschwindigkeit seien.

Die D i f f u s i o n an zu klebenden Grenzflächen soll hier nur kurz der Vollständigkeit halber angesprochen werden, da sie keinen Einfluß auf das Verbundsystem Metall-Kunststoff hat. Sie ist im wesentlichen gültig für die Verbindung rein thermoplastischer Hochpolymere untereinander, obwohl auch bei Feststoffen mit Gitterstruktur wie Glas, Keramik und Metallen allein Diffusionsprozesse bekannt sind und durch Platzwechselvorgänge erklärt werden.

Nach Michel, M. (29) ist die Adhäsionswirkung dabei abhängig von der Kontaktzeit und der Viskosität des Stoffes, sowie vom Druck, Molekulargewicht und -aufbau der Makromoleküle (Polarität, Seitenketten, Vernetzungsgrad, sterische Hinderung, Weichmachergehalt, Kristallinität etc.). Je gleichartiger dabei die zu verklebenden Stoffe sind, desto besser ist die erreichbare Haftung, da in diesem Fall Bedingungen entstehen, die der Kohäsion nahekommen, d.h. Grenzflächen im eigentlichen Sinne verschwinden bei der Verbindung.

4.2. Benetzungsbedingungen an Grenzflächen

Die wesentliche Voraussetzung für das Zustandekommen der im vorigen Kapitel beschriebenen Adhäsionsvorgänge ist eine gute Benetzung der Feststoffoberfläche durch den im Verarbeitungszustand flüssigen oder stark plastischen Kunststoff. Beide zu verklebenden Materialien müssen einander soweit angenähert werden können, daß die adhäsiven Kräfte wirksam werden.

Die Benetzung besteht dabei im Verschwinden der Oberfläche des Feststoffes und dem Entstehen einer neuen Fläche, der Grenzfläche (Michel, M. (29)). Für diesen neu eintretenden Zustand der beiden Stoffe gilt das Energiegleichgewicht:

$$\Delta\gamma_B = \Delta\gamma_{SG} + \Delta\gamma_{LG} - \Delta\gamma_{SL} \qquad (1)$$

$\Delta\gamma_B$ = Benetzungsenergie
$\Delta\gamma_{SG}$ = Oberflächenspannung des Feststoffes
$\Delta\gamma_{SL}$ = Grenzflächenspannung
$\Delta\gamma_{LG}$ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Benetzung tritt aber nur ein, wenn die Kohäsionsenergie zwischen den Flüssigkeitsteilchen kleiner ist als die Adhäsionsenergie zwischen zu klebendem Kunststoff und der Werkstoffoberfläche. (Schäfer, W. (45)). Dabei gelten die folgenden Definitionen:

1.) Die Oberflächenenergie entspricht der Energie, die nötig ist, um eine Oberfläche von 1 cm^2 neu zu bilden.
2.) Die Kohäsionsenergie ist die Energie, die erforderlich ist, um zwei Oberflächen von 1 cm^2 neu zu bilden, d.h. sie entspricht der doppelten Oberflächenenergie.

Entscheidend für die Benetzung ist also das Verhältnis der Oberflächenspannungen von Festkörper und Flüssigkeit zueinander.

Dabei können sich drei verschiedene Situationen einstellen, wenn ein Flüssigkeitstropfen auf einen festen Körper gebracht wird:

a) Benetzung der Grenzflächen

b) Abstoßung der Grenzflächen

c) Grenzfall zwischen a) u. b)

Abb. 1: Mögliche Formen eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche (zit. nach Schwarz/Schlegel (52)).
ϑ = Kontaktwinkel

Aus diesen Zeichnungen ist ersichtlich, daß der Rand- oder Kontaktwinkel ϑ des Flüssigkeitstropfens ein Maß für die Benetzung darstellt. Er ist Ausdruck der Oberflächenspannung, und es gilt die Beziehung:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\vartheta \qquad (2)$$

γ_{SG} = Oberflächenspannung des Feststoffes
γ_{SL} = Grenzflächenspannung
γ_{LG} = Oberflächenspannung der Flüssigkeit
ϑ = Kontaktwinkel

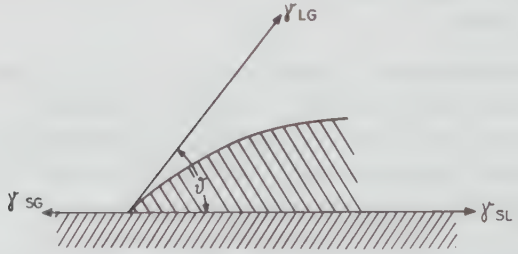


Abb. 2 : Kontaktwinkel ϑ zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit (zit. nach Schwarz/Schlegel (52)).

Wird also eine Oberfläche von einer Flüssigkeit benetzt, so wird durch das Verschwinden der einzelnen Oberflächen und das Entstehen der neuen Grenzfläche eine Adhäsionsenergie $W_{adh.}$ gewonnen: Es ist die Energie, die im vorliegenden Fall geleistet werden muß, um eine Grenzfläche von 1 cm^2 zu trennen. Sie ist damit gleich der Summe der Oberflächenspannungen der beiden Stoffe gegen Luft (γ_{LG}, γ_{SG}) vermindert um ihre Grenzflächenspannung (γ_{SL}). (Schwarz, H. und Schlegel, H. (52)):

$$W_{adh.} = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \qquad (3)$$

Gleichungen (2) und (3) ergeben:

$$W_{adh.} = \gamma_{LG} \cdot (1 + \cos \vartheta) \qquad (4)$$

Für den Fall vorständiger Benetzung wird der Randwinkel $\vartheta = 0^{\circ}$ und damit $\cos \vartheta = 1$. Es folgt dann aus Gleichung (4):

$$W_{adh.} = 2\,\gamma_{LG} = W_{koh.} \qquad (5)$$

Die Adhäsionsenergie $W_{adh.}$ entspricht also für diesen Idealfall der Kohäsionsenergie $W_{koh.}$.

Gleichung (3) zeigt, daß neben der Oberflächenspannung der Flüssigkeit auch die des Feststoffes von entscheidender Bedeutung ist. Nach Seidler, P.O. (60) sind alle Metalle sogenannte Stoffe hoher kritischer Oberflächenenergie im Gegensatz zu den hochmolekularen Stoffen, die niedrige kritische Oberflächenenergie aufweisen. Allgemein wird ein hochenergetischer Festkörper von einer niedrig-energetischen Flüssigkeit benetzt.

γ_{SG} = Oberflächenspannung des Feststoffes
γ_{SL} = Grenzflächenspannung
γ_{LG} = Oberflächenspannung der Flüssigkeit
ϑ = Kontaktwinkel
$W_{adh.}$ = Adhäsionsenergie
$W_{koh.}$ = Kohäsionsenergie

Schäfer, W. (45) weist darauf hin, daß besonders Klebstoffe mit stark polaren Gruppen (z.B. OH-Gruppen) auf Metallen gute adhäsive Eigenschaften ausbilden. Metalle selbst sind zwar ausgesprochen unpolar, aber stark polarisierbar. Bei Annäherung von polaren Klebstoffmolekülen an die Metalloberfläche werden deshalb unter der Oberfläche Partikel mit entgegengesetzter Ladung induziert. Die Oberflächenenergie der Metalle steigt dabei. Je unedler sie sind, umso höher ist die Oberflächenenergie.

Bei Legierungen aber kann nicht davon ausgegangen werden, daß die gesamte Oberfläche eine homogen verteilte Oberflächenspannung aufweist. Durch die nicht einheitliche chemische Zusammensetzung kann es an den Korngrenzen zu Ausscheidungen und damit zur Ausbildung von aktiven Zentren mit dazwischenliegenden Bereichen geringerer Oberflächenaktivität kommen. Das damit nicht über die gesamte Oberfläche gleichmäßig gegebene Spreiten des Adhäsivs führt zu Stellen bevorzugter oder verminderter Haftung.

Ein weiteres Phänomen, das ebenfalls zu Hafteinbußen führen kann, wird als Konkurrenzadsorption beschrieben. In normaler Atmosphäre überzieht sich jede Metalloberfläche mit einer Schicht aus Staubpartikeln, Feuchtigkeit, Gasen, Fetten u.a.m.. Diese adsorbierten Stoffe können die Metalloberfläche prinzipiell gegenüber dem zu klebenden Material besetzt halten. Gerade das Wasser ergibt eine fest haftende Haut, die nur schwer vollständig zu entfernen ist. Zum Teil wird wohl angenommen, daß aufgrund der starken Polarität des Wassers die Haftung nicht allzu sehr gestört wird (Muchnick, zit. bei Schäfer, W. (60)). Andererseits widerspricht dem aber die Erfahrung, daß Metallklebungen relativ empfindlich sind gegenüber dem nachträglichen Einfluß von Wasser. (Waldecker, P.R. (71), Kronen, A. (21)).

Schäfer, W. (60) entwickelt daher folgendes Modell: Das gesamte Verbundsystem besteht aus vier (drei) Schichten:

1.) Metall
(2.) Metalloxid)
3.) Wasserhaut
4.) Klebstoff

Das Wasser diffundiert in die Metall-Wasserhaut-Zwischenschicht ein und überwindet wegen seines stark polaren Charakters und seiner damit verbundenen großen Adhäsionskraft die Adhäsionskräfte des Klebstoffs, tritt also zu ihm in Konkurrenzadhäsion. Recht deutlich wird dieser Prozeß, wenn man zusätzlich in Betracht zieht, daß Polymerisationskunststoffe stets eine gewisse Schrumpfung aufweisen, womit einer zusätzlichen Spaltenbildung und der Präformierung eines Wassereintrittsweges Vorschub geleistet wird. Die Grenzfläche Metall-Kunststoff wird so im Laufe der Zeit regelrecht von Wasser unterwandert, wie es sich auch durch Farbstofflösungen bereits nachweisen ließ.

Ein weiterer wichtiger Faktor beim Benetzungsvorgang ist die Viskosität des Klebers (Michel, M. (28)). Er sollte soviel Beweglichkeit ("Freiheitsgrade") besitzen, wie nötig sind, um die erforderlichen Bewegungen zur Nahorientierung ausführen zu können. Das bedingt, daß seine Moleküle zum Zeitpunkt der Verarbeitung sehr klein, d.h. mono- oder oligomer sein müssen, um zu optimalen Resultaten zu führen. Hier wird der für die Praxis nur schwer zu überwindende Widerspruch deutlich, daß einerseits bei der Kunststoffverarbeitung dem Pulver-Flüssigkeitsverfahren wegen der geringeren Polymerisationsschrumpfung der Vorzug gegeben wird, daß aber zum anderen dieses Verfahren nicht unbedingt optimale Benetzungsmöglichkeiten gestattet.

Nach dem Anteigen und Anquellen hat der Kunststoff, besonders bei Heißpolymerisaten, die im Preßverfahren verarbeitet werden, eine ausgesprochen hohe Viskosität. Günstiger unter diesem Gesichtspunkt erscheinen die Kaltpolymerisate, die im sogenannten freien Auftragen in zunächst sahneartiger Konsistenz auf das Metall aufgebracht werden, obwohl auch hier nicht der geforderte mono- bzw. oligomere Zustand vorliegt.

4.3. Der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit

Zahlreiche Autoren, die sich mit dem Verbundsystem Metall-Kunststoff befaßt haben, weisen auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Benetzung bzw. Haftung hin (Schäfer, W. (45), Peukert, H. und Schwarz, O. (32), Michel, M. (29), Waldecker, P.R. (71)). Bei allgemeinen Betrachtungen wird zwischen drei verschiedenen Oberflächen unterschieden:

1.) Die geometrische Oberfläche, die gegeben ist durch das Produkt aus Länge und Breite
2.) Die wahre Oberfläche, die die tatsächlichen Rauhigkeiten berücksichtigt und beispielsweise durch Gasabsorptionsmessungen ermittelt werden kann
3.) Die wirksame Oberfläche, die der effektiv vom Kunststoff benetzten Fläche entspricht, aber experimentell nicht bestimmbar ist

Nach Schäfer, W. (45) sind für die Benetzung und Haftung die Form der Oberflächenvertiefungen und die Rauhtiefe maßgeblich. Aufrauhungen in der Größenordnung von 3 bis 10 μm erweisen sich dabei in der Praxis als optimal. Theoretisch sind verschiedene Mikrooberflächenformen denkbar. Sie lassen sich auf wenige Grundformen (Abb. 3) zurückführen. Form d) kommt am häufigsten vor und wird auch als günstigste angesehen:

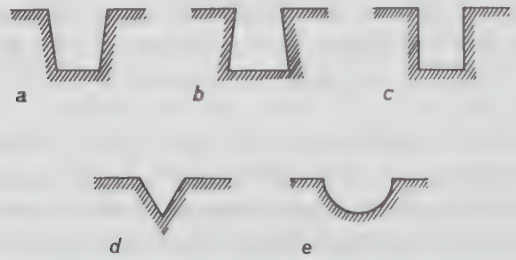


Abb. 3 : Formen von Oberflächenvertiefungen
(zit.nach Schwarz/Schlegel (52))

Diese Vertiefungen in der Oberfläche können unter bestimmten Voraussetzungen wie Kapillaren wirken, in die der Klebstoff

hineingezogen wird. Dabei kommt es zur Kompression der in den Rillen eingeschlossenen Luft bzw. Gase. Es entsteht ein Gegendruck, und im Gleichgewichtszustand verhindert dieser, daß das flüssige Medium die Vertiefung vollständig ausfüllt. Ob dabei Benetzung eintritt, hängt von der Summe des Neigungswinkels φ der Vertiefung und des Kontaktwinkels ϑ ab. (Abb. 4).

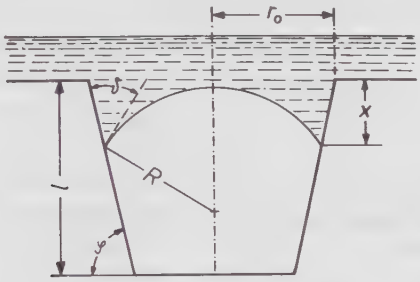


Abb. 4 : Schematische Darstellung der tatsächlichen Oberflächenbenetzung (zit.nach Schwarz/Schlegel (52))

l = Rauhtiefe
x = Eindringtiefe des Klebstoffs
ϑ = Kontaktwinkel
φ = Neigungswinkel

Der Kapillardruck ist positiv, d.h. es tritt Benetzung ein, wenn $\varphi + \vartheta < 180^\circ$. Sobald $\varphi + \vartheta > 180^\circ$, wird der Kapillardruck negativ und eine Benetzung findet nicht mehr statt. Je größer der Neigungswinkel φ ist, um so geringer wird die Eindringtiefe x des Kunststoffes in die Oberflächenvertiefung, und die Ausnutzung der wahren Oberfläche des Feststoffes, (d.h. die wirksame Oberfläche) nimmt ab. Es ist daher verständlich, daß die Form d) der Abbildung (3) ein optimales Gleichgewicht zwischen wahrer Oberfläche und Neigungswinkel, also ein Optimum an wirksamer Oberfläche gestattet.

Kaiser, B. (18) konnte in ihrer Arbeit ableiten, daß eine Vergrößerung der wahren Oberfläche keineswegs immer nur zu einer Verbesserung der Benetzung führt:

Für das Grenzflächensystem Luft - Feststoff - Flüssigkeit galt nach Gleichung (2) von Seite 24 :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta \qquad (2)$$

Wird die glatte Feststoffoberfläche aufgerauht, so wird die wahre Oberfläche um den Faktor n mal so groß wie die geometrische Oberfläche, für die primär Gleichung (2) galt und die in beiden Fällen gleich groß ist. Für die wahre Oberfläche gilt daher:

$$n\,\gamma_{SG} = n\,\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta_1 \qquad (6)$$

Wird der Randwinkel auf der glatten Fläche mit ϑ , der auf der angerauhten Fläche mit ϑ_1 bezeichnet, und ist $n > 1$, so ist:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta \qquad (2)$$

oder

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta \qquad (2a)$$

Umformung der Gleichung (6) ergibt:

$$n \cdot (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta_1 \qquad (6a)$$

Gleichung (2a) eingesetzt ergibt:

$$n \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta = \gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta_1 \qquad (7)$$

oder

$$\cos \vartheta_1 = n \cdot \cos \vartheta \qquad (8)$$

Ist also $\vartheta < 90^\circ$, d.h. liegt Netzfähigkeit vor, so ist cos ϑ positiv und steigt mit wachsendem n auf

---

γ_{SG} = Oberflächenspannung des Feststoffes
γ_{SL} = Grenzflächenspannung
γ_{LG} = Oberflächenspannung der Flüssigkeit
ϑ = Kontaktwinkel

Werte > 1, d.h. die Benetzung wird gefördert und damit $\vartheta_1 < \vartheta$. Ist dagegen $\vartheta > 90^\circ$, liegt primär keine Netzfähigkeit vor, so vergrößert wachsendes n den negativen Wert von cos ϑ weiter, setzt also die Netzfähigkeit weiter herab, und es wird $\vartheta_1 > \vartheta$.

Es zeigt sich, daß durch Aufrauhung die Benetzung in unterschiedlichen Richtungen beeinflußt wird. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, daß der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf einer glatten Paraffinschicht bei rund 110° liegt, auf einer aufgerauhten aber Werte bis zu 140° erreicht.

Schlegel, H. (46) untersuchte an verschiedenen Metallen mechanische Aufrauhungsmethoden in Kombination mit Entfettungsmaßnahmen und fand im Bezug auf die Festigkeit von Metallverklebungen, daß ein Entfetten der Oberfläche vor der Klebung allein zu keinen wesentlich besseren Ergebnissen führte. Wohl aber ergab die Kombination mit Schmirgeln oder Sandstrahlen deutlich höhere Haftfestigkeitswerte.

Auch Peukert, H. und Schwarz, O. (32) empfehlen ein Entfetten mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Trichloräthylen in Verbindung mit einer mechanischen Aufrauhungsmethode, wobei die letztere nach ihrer Erfahrung ebenfalls den größeren Effekt zeigt. Dem Sandstrahlen wird dabei allgemein der Vorzug gegeben. Der Grund dafür ist, daß durch dieses Verfahren die Oberfläche nicht nur angerauht, sondern gleichzeitg homogenisiert wird, wodurch sich in der Praxis wesentlich sicherere Ergebnisse mit geringeren Streubreiten erreichen lassen. Außerdem liegt die durch das Sandstrahlen erzeugte Rauhtiefe in der Größenordnung von $5\,\mu$m (Eichner, K. (8)), womit optimale Bedingungen für Benetzung und Haftung erreichbar sind.

5. Zur Physik der Hochpolymeren

Bei Messungen der Zerreißfestigkeit am Verbundsystem Metall - Kunststoff entscheidet nicht allein die Adhäsion an den Grenzflächen über die Stabilität der Verbindung. Das deformationsmechanische Verhalten besonders der Kunststoffe muß bei der Beurteilung von Bruchvorgängen mit berücksichtigt werden, d.h. auch kohäsive Eigenschaften spielen eine Rolle. Die gemessene Verbundfestigkeit ist nur der Ausdruck einer Vielzahl physikalischer Verhaltensweisen der verklebten Materialien. In diesem Kapitel sollen deshalb die wichtigsten technischen Eigenschaften der Kunststoffe beschrieben werden.

Ein wesentliches Merkmal der Polymere ist es, daß sich ihr mechanisches Verhalten nur in engen Grenzen mit dem kristalliner Festkörper, wie z.B. Metallen, vergleichen läßt. Ihre Reaktion auf Kräfte, die von außen verformend einwirken, ist erheblich anders. Anhand der Spannungs-Dehnungs-Diagramme soll dieser Unterschied verdeutlicht werden.

Metalle zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Deformation, beispielsweise auf Zugbeanspruchung, in weiten Bereichen proportional der einwirkenden Kraft ist. In diesem Bereich gilt das Hook'sche Gesetz. Das Ende dieses Proportionalitäts- bzw. Elastizitätsbereiches, in dem eine völlige elastische Rückverformung nach Beendigung der Krafteinwirkung möglich ist, ist durch die Elastizitäts- bzw. Proportionalitätsgrenze gegeben. Bei weiter zunehmender Belastung steigt die Spannung nicht mehr im gleichen Maße weiter, es setzt eine plastische Verformung ein. Die Spannung steigt bis zum Maximum der Kurve, der (maximalen) Zugfestigkeit σ_B. Von diesem Punkt ab sinkt die Spannung bei weiterer Dehnung wieder ab, was den Gefügezusammenbruch des Materials an der Einschnürungs- bzw. Bruchstelle signalisiert, bis beim Erreichen der Bruchspannung σ_F das Material bricht (Abb. 5).

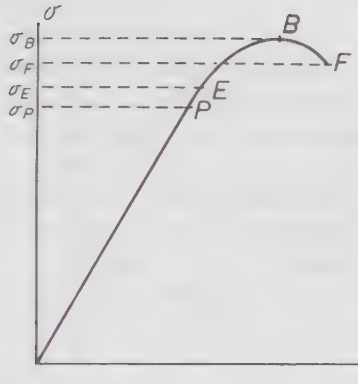


Abb. 5 : Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Festkörpers.
Abszisse: Deformation ε , Ordinate: Spannung σ
(zit. nach Eichner, K. (8))

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigen die Kunststoffe. Samuels, R.J. (44) untersuchte bei Polypropylenfasern und -filmen das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Hochpolymeren und fand dabei als eines der wesentlichen Merkmale, daß der Elastizitäts- bzw. Proportionalitätsbereich bei ihnen nur eine untergeordnete Bedeutung hat.
Die typische Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt die Abb. 6.

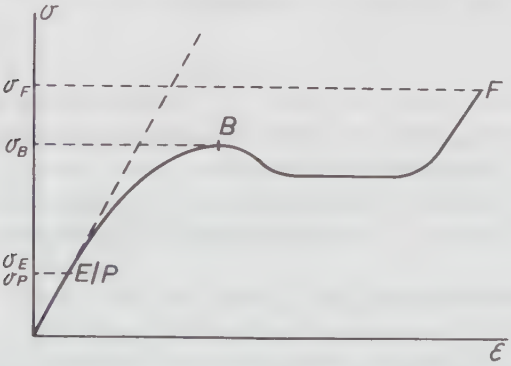


Abb. 6 : Typische Spannungs-Dehnungs-Kurve von Hochpolymeren.
Abszisse: Deformation ε , Ordinate: Spannung σ
(zit. nach Samuels, R.J. (44))

σ_P = Proportionalitätsgrenze
σ_ε = Elastizitätsgrenze
σ_B = Maximale Zugfestigkeit
σ_F = Bruchspannung

Gemessen an der Zugfestigkeit σ_B oder an der Bruchspannung σ_F liegt bei Hochpolymeren die Elastizitätsgrenze σ_E ausgesprochen niedrig. Eine plastische Deformation setzt also bei Belastung relativ früh ein. Allgemein wird deshalb auch das Verhalten von Kunststoffen als "visko-elastisch" charakterisiert. (Schwickerath, H. (54), Peukert, H. (31) u.a.). Sehr eindrucksvoll veranschaulicht werden die plastischen Eigenschaften im Zeitstands- bzw. Kriechversuch (Abb. 7) :

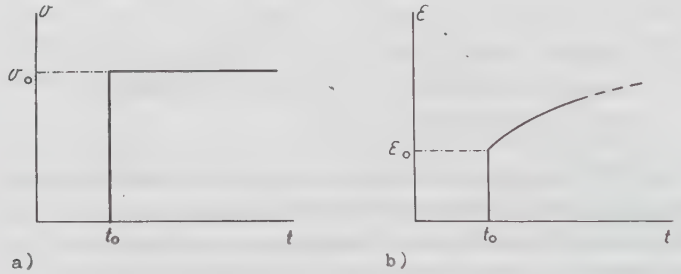


Abb. 7 : Zeitlicher Verlauf von a) Spannung und b) Dehnung beim Zeitstandsversuch (zit. nach Schwickerath, H. (58))
Abszisse: Zeit t der Belastung bzw. Deformation.
Ordinate: a) Spannung σ b) Deformation ϵ
t_o = Beginn der Belastung

Ein Kunststoffprüfkörper wird zur Zeit t_o einer konstanten Spannung σ_o ausgesetzt (Abb. 7 a). Gemessen wird die Deformation ϵ in Abhängigkeit von der Zeit t . Abb. 7 b zeigt, daß der Kunststoff bei der Belastung eine initiale Verformung ϵ_o erfährt, und daß der weitere Verlauf der Dehnung zeitabhängig ist.

De Bruyne, N.A. und Houwink, R. (4) beschreiben zwei grundsätzlich denkbare Verformungsverhalten des Kunststoffes und charakterisieren dies durch den Zusammenhang zwischen Spannung σ und Verformungsgeschwindigkeit D (Abb. 8) :

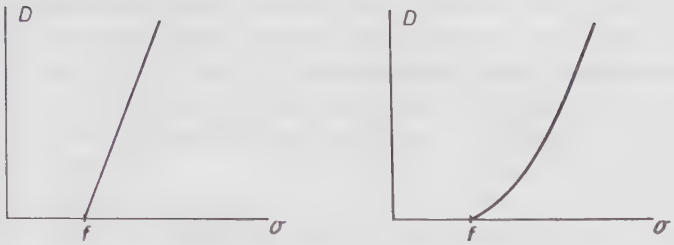


Abb. 8 : Verformungsgeschwindigkeit D (Ordinate) eines a) ideal-plastischen und eines b) quasi-plastischen Stoffes als Funktion der deformierten Spannung σ (Abszisse). Fließgrenze = f .
(zit. nach De Bruyne, N.A. und Houwink, R. (4))

Ein ideal-plastischer Stoff zeigt eine Fließgrenze f und eine lineare Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit D von der Spannung σ :

$$D = \frac{\sigma - f}{\eta} \qquad \text{(Bingham'sches Gesetz)}$$

wobei $\frac{1}{\eta}$ die Beweglichkeit des Stoffes ist, also ein Maß für die Viskosität η .
Für einen quasi-plastischen Körper besteht ebenfalls eine Fließgrenze f . Die Verformungsgeschwindigkeit D ist eine exponentielle Funktion der Spannung σ , wobei der Exponent n eine Konstante des Materials ist:

$$D = \frac{(\sigma - f)^n}{\eta} \qquad \text{(Waele-Bingham'sches Gesetz)}$$

Das Fließverhalten der Kunststoffe ist mathematisch auch dadurch beschrieben, daß im Bereich der plastischen Verformung

ein konstanter Elastizitätsmodul nicht mehr bestimmbar ist, sondern dieser mit zunehmender Deformation immer weiter abnimmt. Dies erklärt auch die Konvexität der Kurve der Abb. 6 zur Dehnungsachse bzw. die zunehmende Deformation unter konstanter Belastung (Abb. 7b). Schwickerath, H. (54) weist in seinen Untersuchungen an Dentalkunststoffen ebenfalls auf dieses Phänomen hin.

Dieses duktile Verhalten von Hochpolymeren zeigt eine starke Struktur- und Zeitabhängigkeit. In Anlehnung an die allgemeine Spannungs- Dehnungskurve der Abb. 6 leitet Samuels, R.J. (44) zwei spezielle Kurven ab (Abb. 9): Er geht davon aus, daß grundsätzlich bei einer Zugbeanspruchung auf molekularer Ebene eine Ausrichtung von Molekülketten in der Hauptspannungsrichtung erfolgen kann. Dieser Vorgang ist zeitabhängig. Setzt die Belastung langsam ein, so hat die Molekularstruktur Gelegenheit, sich in Richtung der Spannungslinien zu orientieren. Die ausgerichteten Molekülketten sind dann in der Lage, vermehrt der Belastung einen inneren Widerstand entgegenzusetzen, die Bruchspannung σ_F ist daher größer als die Zugfestigkeit σ_B. Dieser Vorgang wird als Zughärtung bezeichnet.

Erfolgt ein schneller Anstieg der Belastung, so kommt es nicht zur Zughärtung, die Bruchspannung σ_F liegt unter der Zugfestigkeit σ_B.

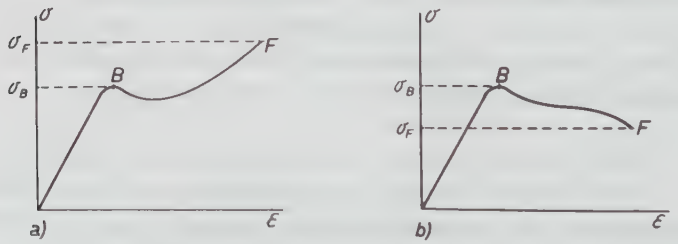


Abb. 9 : Zug-Spannungsverhalten duktiler Polymere a) mit und b) ohne Zughärtung (zit. nach Samuels, R.J. (44))
Abszisse: Deformation ε , Ordinate: Spannung σ

Schon diese beiden Extrembeispiele zeigen, daß das Bruchverhalten und damit die Bruchspannung σ_F von der Geschwindigkeit der Verstreckung und dem in Abhängigkeit davon erreichten Ordnungszustand f_{AV} bestimmt werden. Der Ordnungszustand f_{AV} ist dabei gegeben durch den Prozentsatz der in Zugrichtung orientierten Molekülketten.

Samuels, R.J. (44) untersuchte die Beziehung zwischen der Bruchspannung σ_f und der Deformationsrate $\frac{d \cdot l}{l_o \cdot dt}$ über einen Bereich von 1 bis $10^6\% \cdot min^{-1}$.

Er fand dabei, daß in jedem deformierten polymeren Gefüge ein Nebeneinander von plastischer Deformation mit molekularen Ausrichtungsvorgängen und fein verteilten Initialbruchvorgängen besteht.

Hohe Verstreckungsraten führen dabei zu einem starken Überwiegen der Bruchvorgänge, der Kunststoff reagiert dabei spröde. Wird der Kunststoff ausreichend langsam verformt, so werden innere Spannungen im Material ausgeglichen und es entwickelt sich eine quasi-mikrofibrilläre Struktur. Ist keine weitere plastische Deformation mit Kettenausrichtung mehr gegeben, so überwiegen die Bruchvorgänge schließlich.

Bei hohen Verformungsraten gewinnen die Bruchmechanismen sofort die Oberhand, die Bruchspannung ist dann eine lineare Funktion des primären Orientierungszustandes f_{AV}. Es tritt in diesem Fall ein Sprödbruch ein, bei dem sich die Bruchflächen durch eine glatte, glänzende Oberfläche auszeichnen, während im ersten Beispiel von duktilem Brechen gesprochen wird.

In diesem Zusammenhang sind noch zwei weitere Gesichtspunkte für das deformationsmechanische Verhalten des Kunststoffes bzw. des gesamten Verbundsystems von Bedeutung:

1.) Die Einfriertemperatur des Kunststoffes
2.) Der Wärmeausdehnungskoeffizient

Henkel, G. (12) weist darauf hin, daß oberhalb der Einfriertemperatur des polymeren Gefüges durch Temperaturerhöhung die schwächeren, sekundären Bindungskräfte zwischen den Makromolekülen zuerst aufgehoben werden und dadurch anfänglich ein schwach plastischer Zustand vermittelt wird. Die Makromoleküle erhalten eine gewisse Eigenbeweglichkeit über ihre gesamte Länge hinweg, was als Makro-Brown'sche Bewegung bezeichnet wird. Als Grenze für die Einfriertemperatur nennt Peukert, H. (31) einen Bereich von ca. 70 bis 90°C.

Unterhalb der Einfriertemperatur wird dagegen die zugeführte Wärmeenergie in Form von Wärmedehnung meßbar. Obwohl hierbei die makromolekularen Ketten völlig gegeneinander fixiert sind, vermögen Einzelgruppen innerhalb des Makromoleküls Schwingungen und Drehungen auszuführen, was als Mikro-Brown'sche Bewegung bezeichnet wird.

Nach Henkel, G. (12) bewegt sich der Wärmedehnungskoeffizient dentaler Kunststoffe zwischen 50 ppm· $^{\circ}C^{-1}$ und 110 ppm · $^{\circ}C^{-1}$, wobei der Durchschnitt bei rund 80 ppm · $^{\circ}C^{-1}$ liegt. Der der Edelmetalllegierungen liegt vergleichsweise in der Größenordnung von 8,9 bis 14,5 ppm · $^{\circ}C^{-1}$.

Herrmann, H.W. (13) zieht für Heißpolymerisate den Schluß, daß Spannungen, die während der eigentlichen Polymerisation aus der unterschiedlichen Wärmedehnung von Metall und Kunststoff resultieren, aufgrund des plastischen Verhalten des Kunststoffes ausgeglichen werden können.

Nach Messungen von Kremer, J. (20) treten allerdings bei der Abkühlung unterhalb der Einfriertemperatur Schrumpfungskräfte auf, die in der Größenordnung von 125kp·cm^{-2} liegen. Durch eine zweckmäßige Polymerisationsführung mit Langzeitpolymerisation, Nachpreßverfahren und durch die Wahl eines bestimmten Abkühlungsmodus sollte versucht werden, den Spannungsausgleich weitgehend zu gewährleisten.

Voss, R. (68) weist allerdings darauf hin, daß auch noch unterhalb der Einfriertemperatur die Tendenz zu einem langsamen Spannungsausgleich vorhanden ist.

Schmidt, A. (49) konnte zeigen, daß bei den heute gebräuchlichen Kaltpolymerisaten durch den Wegfall des großen Abkühlungsintervalls und der damit verbundenen Kontraktion Inkongruenzen an den Grenzflächen auf ein Minimum reduziert werden, wodurch sich in dieser Hinsicht eine deutliche Überlegenheit den Heißpolymerisaten gegenüber ergibt.

6. Der Einfluß haftvermittelnder Komponenten

Mit den zuerst auf dem Markt befindlichen Verblendkunststoffen gelang es lange Zeit nicht, eine ausreichende Verbundfestigkeit zwischen dem Verblendkronengerüst und dem Kunststoff zu erreichen. Ursache dafür waren die nicht zu beseitigende Polymerisationsschrumpfung und die erheblich differierenden Wärmeausdehnungskoeffizienten von Kunststoff und Metall. Es entwickelte sich daher der Gedanke, mit Hilfe von Deckstoffen bzw. sogenannten Haftvermittlern, die gewissermaßen als Pufferschicht zwischen Metall und Kunststoff eingeschaltet wurden, die entstehenden Spannungen an der Grenzfläche zu kompensieren und damit die Haftung der Verblendungen zu verbessern.

Szondy, I. (66) untersuchte eine größere Anzahl solcher Deckstoffe und unterteilte sie in Zwei Gruppen:

1.) Ohne Wärmebehandlung anwendbare Deckstoffe, wie Farbstoffe, Tuschen, Kunstharzlack, Zement und schnellhärtende Deckacrylate. Diese Stoffe eigneten sich zwar zur farblichen Abdeckung der Metallgerüste, wiesen aber nur minimale Haftung auf.

2.) Warmzuverarbeitende Deckstoffe:

a) Wärmehärtende Brennlacke sind in der Regel Lösungen von Amin- und Alkydharzen. Aufgrund der von Szondy, I. ermittelten Reißfestigkeitswerte von ca. 34 $kp \cdot cm^{-2}$ hielt er sie für brauchbare Haftvermittler.

b) Thermoplastische Deckstoffe sind Kunststoffpulver, die auf das auf 140° erwärmte Metallgerüst aufgeschmolzen werden. Auch diese Stoffe erreichten nicht die erforderliche Haftfestigkeit.

Auch Schwickerath, H. (56) untersuchte eine Reihe von Decklacken auf ihre Verwendbarkeit. Er fand, daß Diacryl-Decklack, Wilde-Decklack, Justi-Opaker und Polyfilm unter trockenen Bedingungen die Haftfestigkeit durchaus verbessern konnten. Bei Lagerung der Prüfkörper in Wasser bis zu 60 Tagen sank die

Haftung auf praktisch nicht mehr messbare Werte. Nur der ebenfalls untersuchte Decklack EB 3 zeigte auch noch nach einjähriger Wasserlagerung Werte, die den Ausgangswerten entsprachen. Diese Ergebnisse wurden auch von Waldecker, P.R. (71) bestätigt.

Schwindling, R. und Reichert, P. (59) stellten die Forderung auf, daß ein als Haftvermittler brauchbarer Decklack eine Verbundfestigkeit von mindestens 70 $kp \cdot cm^{-2}$ auch im Naßversuch gewährleisten sollte. Sie untersuchten anhand dieses Maßstabes eine Reihe von Industrieklebern (Agomet U3, Araldit 106, Dorus Kleber E, Eastman 910 Adhesive, Helmitin Kleber UN 1, Grip-Zement und Resin-Zement) auf ihre Brauchbarkeit, kamen aber zu keinen positiven Ergebnissen.

Kaiser, B. (18) überprüfte das für die konservierende Zahnheilkunde entwickelte Nuva-Seal/Nuva-Fil-System und fand, daß sich das niedrigviskose Nuva-Seal ausgezeichnet als Haftvermittler gerade am Schmelz erweist, der normalerweise unter den Gesichtspunkten der Benetzung und der Oberflächenspannung ausgesprochen ungünstige Verhältnisse bietet. Es konnten Zugscherfestigkeitswerte von bis zu 100 $kp \cdot cm^{-2}$ gemessen werden. Die einzige Schwachstelle des Systems war, daß relativ häufig ein Kohäsionsbruch zwischen Nuva-Seal und Nuva-Fil auftrat. Die Autorin gibt folgende technische Daten für das Nuva-Seal an:

Polymerisationsschrumpfung:	2,0 %
Wärmeausdehnungskoeffizient:	$32 \cdot 10^{-6} \cdot {}^{\circ}C^{-1}$

Damit liegt der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen dem der Edelmetalle (8,9 - 14,5 $ppm \cdot {}^{\circ}C^{-1}$) und dem der meisten gebräuchlichen Kunststoffe (50 - 110 $ppm \cdot {}^{\circ}C^{-1}$, im Mittel ca. 80 $ppm \cdot {}^{\circ}C^{-1}$), wie Birke, P. (3) und Henkel, G. (12) angeben.

Die Polymerisationsschrumpfung ist mit 2,0 % ebenfalls ausgesprochen gering. Sie liegt deutlich unter derjenigen der heute verwendeten Kunststoffe (ca. 5 %). Im Zusammenhang mit

der für das Nuva-Seal beschriebenen ausgezeichneten Netzfähigkeit kann daher vermutet werden, daß die eingangs dieses Kapitels aufgezeigte Problematik mit Hilfe dieses neuartigen Haftvermittlers in zufriedenstellender Weise gelöst werden kann.

7. Methoden der Werkstoffprüfung bei Klebeverbindungen

Klebeverbindungen können einer großen Zahl äußerst unterschiedlicher Prüfmethoden unterzogen werden. Die Aufgabenstellungen lassen sich unter folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen:

1.) Festigkeitsuntersuchungen zur Ermittlung der spezifischen Adhäsion an Grenzflächen. Hierunter fallen Untersuchungen der Grundlagenforschung, die empirisch die Theorien der Adhäsion überprüfen.

2.) Ermittlung von spezifischen Festigkeitswerten im Laborversuch. Diese Prüfungen verfolgen zwei Ziele:
   a. Bestimmung des Spannungs- und Verformungsverhaltens von Verbundsystemen
   b. Qualitätsvergleiche einzelner Klebstoffe bzw. Kunststofftypen und der zugehörigen Verarbeitungsverfahren.

3.) Praxisnahe Prüfung an realen Objekten, deren Festigkeitsverhalten an abstrahierten, vereinfachten Prüflingen nicht reproduzierbar ist.

4.) In der Technik Produktionskontrollen

Grundsätzlich ist bei Werkstoffprüfungen zu unterscheiden zwischen absoluten Festigkeitswerten, die bei statischer Belastung an Verbundsystemen meßbar sind, und relativen Werten, die aus dynamischen Wechselbelastungen und Zeitstandsversuchen unter verschiedenen differenten Einflüssen resultieren.

Verschiedene weitere Faktoren sind bei Untersuchungen an Klebeverbindungen mit zu berücksichtigen, wie z.B. die elastischen Eigenschaften der Werkstoffe, die die Bruchmechanismen bestimmen. Weiter oben wurde bereits auf den Einfluß der Deformationsraten bzw. der Zerreißgeschwindigkeit hingewiesen.

Michel, M. (29) stellt einen Überblick über die gebräuchlichsten Werkstoffprüfverfahren für Klebeverbindungen zusammen und unterteilt diese folgendermaßen:

A. Statische Prüfverfahren

1.) Zugscherfestigkeitsprüfungen werden in der Regel an Überlappverbindungen durchgeführt. Dieses Verfahren findet vorwiegend in der Technik Anwendung. Die Zugscherfestigkeit berechnet sich aus der Bruchspannung, der Überlappungslänge und der Probenbreite.

2.) Verdrehscherfestigkeitsmessungen werden an stumpfgeklebten Rohrkörpern angewendet. Der Prüfkörper wird dabei auf Torsionsschub bis zum Bruch beansprucht. Gemessen wird das auftretende Drehmoment.

3.) Zugfestigkeitsmessungen erfolgen ebenfalls an stumpfgeklebten Prüfkörpern. Die Zugfestigkeit ergibt sich aus der Bruchlast und der Klebefläche.
Wichtig bei diesem Verfahren ist es, die Spannungsverteilung in der Verbindung zu beachten. Diese kann an den Grenzflächen nur dann gleichmäßig sein, wenn Metall und Kunststoff unter Belastung die gleiche Querkontraktion erfahren. Aufgrund der unterschiedlichen Elastizitätsmoduln treten aber an der Metall-/Kunststoff-Grenzfläche in der Regel immer Tangentialspannungen parallel zur Klebefläche auf. Die dabei ermittelten Werte für die Zugfestigkeit dürfen nur als relativ betrachtet werden und sind nur übertragbar, wenn Prüflinge gleicher Dimension verwendet werden. Mit zunehmendem Querschnitt der Prüfkörper wird ein Ansteigen der Zugfestigkeit beobachtet.

Da es aber für praktische Prüfungen uninteressant ist, absolute Werte zu bestimmen, genügt es in der Regel, für vergleichende Untersuchungen relative Meßergebnisse, den vorliegenden Verhältnissen entsprechend, zu haben.

Weiterhin weist Zorll, U. (78) darauf hin, daß gerade bei Zugversuchen lokal immer mit einer Schälwirkung, auch aufgrund der Querkontraktion, zu rechnen sei. Eine weitere Ursache hierfür sind nach seiner Meinung lokale

Strukturmerkmale der Metalloberfläche, an denen es zu einer Auslösung der Trennvorgänge kommen kann. Diese Situation ist ebenfalls dafür verantwortlich, daß bei Parallelversuchen die Streuung nie unter ein gewisses Maß zu drücken ist.

4.) Völlig andere Aussagen erlaubt der Schälversuch. Bei allen bisher beschriebenen Methoden werden Festigkeitswerte gemessen, die einen Mittelwert über die gesamte Klebefläche darstellen, während im Schälversuch die Grenzfläche nacheinander linienförmig abgetastet wird. Biegemomente und Elastizitätseigenschaften der Fügeteile bestimmen hier einen großen Teil der Ergebnisse.

B. Dynamische Prüfungen

Dynamische Materialprüfungen haben die Aufgabe, hauptsächlich durch häufig wiederkehrende Belastungswechsel, die primär nicht zum Bruch führen, das Ermüdungsverhalten von Proben zu bestimmen. Besonders bei Hochpolymeren mit ihrem ausgesprochenen Relaxationsverhalten kommt diesen Untersuchungen eine große Bedeutung zu.

Häufig vertreten bei solchen Prüfungen, die das Langzeitverhalten charakterisieren sollen, ist der Dauerschwingversuch (Zugscherschwellversuch). In Abhängigkeit von der Anzahl der Lastwechsel wird die Schwingfestigkeit ermittelt (sogenannte Wöhler-Kurven).

C. Zeitstandsprüfungen und Alterungsversuche

Klebeverbindungen ändern mit der Zeit ihre Festigkeitseigenschaften. Längerdauernde exogene Faktoren sind für das Alterungsverhalten verantwortlich. Beteiligt sind in erster Linie physikalische Einflüsse, wie Temperatur, Feuchtigkeit, Strahlen, die Anwesenheit bestimmter Gase, und Quellungsvorgänge (Janke, G. (16)), die auch die Haftfestigkeit auf die Dauer bestimmen.

Da die Ausbildung adhäsiver Kräfte weitgehend auf Adsorptionsvorgängen beruht und diese einen reversiblen Prozeß darstellen, können konkurrierende Vorgänge in dieses Gleichgewicht eingreifen. Die Beständigkeit von Metall-/Kunststoffverbindungen ist daher weitgehend abhängig von Diffusionsprozessen an den Grenzflächen. Die Konkurrenzadhäsion des Wassers (die Unterwanderung) kann für die Klebung einen begrenzenden Faktor darstellen, weshalb sowohl in der Technik als auch in der Zahnheilkunde Prüfungen der Naßfestigkeit und Bewitterungsversuche häufig durchgeführt werden.

B. Material und Methode

1. Die untersuchten Materialien und ihre Verarbeitung

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurden folgende Prüfmaterialien verwendet:

1.) Palaferm^{R}-Neue Formel Kronen- und Brückenmaterial der Firma Kulzer & Co. GmbH, Homburg v.d.H.
   a) Heißpolymerisat
   b) Kaltpolymerisat

2.) Palaferm^{R}-Decklack der Firma Kulzer & Co. GmbH, Homburg v.d.H.

3.) Nuva-Seal^{R} UV-Licht-härtender Kunststoff der L.D. Caulk Company Milford, Delaware, USA, im Vertrieb der DeTrey Gesellschaft mbH, Wiesbaden

4.) Retentionskleber und Retentionsperlen Ø 0,6 mm der Firma Planuplast Zahnfabrik, Walluf/Rhg.

5.) Polyklav - Drucktopf der Firma Dentaurum, Pforzheim zur Herstellung der Prüfkörper bei atmosphärischem Überdruck.

ad 1.) : Palaferm^{R}-Neue Formel ist ein vernetzter Verblendkunststoff auf Acrylatbasis, der mit zwei unterschiedlichen monomeren Flüssigkeiten entweder als Heiß- oder als Kaltpolymerisat verarbeitet werden kann. Nach Angaben des Herstellers beruht das Beschleunigersystem nicht mehr auf Aminbasis.
a) Zur Heißpolymerisation werden Palaferm^{R}-Pulver und Palaferm^{R}-Flüssigkeit "heiß" im Verhältnis 2,5 : 1 angerührt. Der entstehende Teig hat mit 3 bis 5 Minuten eine kurze Anquellzeit und ist dann stopfbar, d.h. er kann Preßdruck aufnehmen. Die Verarbeitungsbreite wird mit ca. 30 Minuten angegeben.

b) Bei der Kaltverarbeitung verwendeten wir die von Kulzer angegebene Methode des freien Auftragens. Palaferm^{R}-Pulver und Palaferm^{R}-Flüssigkeit "kalt" werden im Verhältnis 5 : 3 bis 5 : 4 in sahneartiger Konsistenz angerührt (Anrührzeit

30 Sekunden). Der Teig kann sofort oder nach einem Anziehen von 1 bis 2 Minuten aufgebracht werden. Die Aushärtung erfolgt ohne Druck in ca. 20 Minuten.

ad 2.) : Der Palaferm^{R}-Decklack ist ein Kaltpolymerisat und dient dem Abschirmen der Metallteile. Das Pulver, dem nach Bedarf zur Farbgebung Pigmentkonzentrate beigemischt werden können, wird mit der Palaferm^{R}-Flüssigkeit "kalt" angerührt. Zwei Auftragetechniken werden vorgeschlagen:
a) Bei der Pinseltechnik wird der Pinsel mit Monomer befeuchtet. Mit ihm wird eine kleine Menge Pulver aufgenommen, und der entstehende Teig wird auf das Metallgerüst aufgetupft. Die Aushärtezeit beträgt 10 - 15 Minuten.
b) Durch Mischen von Decklackpulver mit Monomer in einem Gefäß (vorzugsweise Porzellan) wird ein "sahneartiges Gemisch von typischem Lackcharakter" angerührt, das ebenfalls mit dem Pinsel auf das Gerüst aufgebracht wird. Die Aushärtezeit wird mit 15 - 20 Minuten angegeben.
Der Decklack soll nach Angaben des Herstellers gute Deckkraft besitzen und fest auf dem Metall haften.

ad 3.) : Nuva-Seal^{R} wird in Verbindung mit Nuva-Fil^{R} in der konservierenden Zahnheilkunde für den Wiederaufbau von Schneidekanten und größeren Defekten (Black Klasse IV) verwendet. Das besondere dieses Materials auf der Basis des Bowen-Kunststoffes ist seine geringe Polymerisationsschrumpfung und sein nur auf UV-Licht ansprechendes Aktivatorsystem.
Nuva-Seal^{R} liegt dabei als füllstoffreie Komponente vor. Es verfügt über eine relativ niedrige Viskosität und ausgezeichnete Netzeigenschaften und wird deshalb auch als Haftvermittler bezeichnet.

Der Flüssigkeit wird bei Bedarf pro 1 ml ein Tropfen des beigefügten Aktivators zugesetzt, womit der Kunststoff gebrauchsfertig ist. Nach Untersuchungen von Low, T. und von Fraunhofer, J.A. (22) ist die einmal aktivierte Portionspackung ohne Fühlung 6 Tage lang verwendbar, ohne daß mit einem Ansteigen der Viskosität infolge Selbstpolymerisation und damit einer

Minderung der Verarbeitungserfolge zu rechnen ist. Die Polymerisationsschrumpfung wird mit nur 2,0 % angegeben, der Wärmeausdehnungskoeffizient mit nur $32 \cdot 10^{-6} \cdot {}^{o}C^{-1}$, womit er zwischen den Werten der Metalle und der Acrylate liegt.

ad 4.) : Zur Schaffung mechanischer Retentionen an Metallwerkstücken dienen die verwendeten Retentionsperlen. Auf die Wachsmodellation (hier die Prüfkörper) wird mit einem beigefügten Pinsel ein dünner Film Retentionskleber aufgetragen. Die Retentionsperlen werden dann mit einem geeigneten Instrument einzeln an ihren Platz gebracht und haften an der Modellation. Sie bestehen aus rückstandslos verbrennendem Kunststoff. Das Werkstück kann dann nach der üblichen Technik eingebettet, ausgewachst und in Metall gegossen werden, wobei sich die Retentionsperlen in Metall reproduzieren.

ad 5.) : Der Polyklav-Drucktopf der Firma Dentaurum ist ein Aluminiumtopf, dessen Deckel durch einen Bajonettverschluß fest verschließbar ist. Der Topf enthält zusätzlich eine Gummidichtung. Im Deckel des Topfes befindet sich ein Ventil und ein Manometer. Im Gebrauch wird der Topf etwa zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllt. Nach Einlegen des zu polymerisierenden Werkstücks in das Wasser wird über das Ventil ein Druck von ca. 2,2 bar auf den Topf gegeben, der sich über das Wasser gleichmäßig auf den Kunststoff fortpflanzt. Durch die Polymerisation unter Druck sollen bei Kaltpolymerisaten Inhomogenitäten und Gefügefehler durch Siedeblasen des Monomers bzw. durch Lufteinschlüsse vermieden werden.

2. Die Versuchsanordnung

Wie im allgemeinen Teil dieser Arbeit (Einleitung und Problemstellung) dargelegt wurde, bestehen bei der Anfertigung von Kunststoffverblendkronen, d.h. bei dem Verbundsystem Metall/Kunststoff, oft erhebliche Schwierigkeiten, eine ausreichende Haftfestigkeit sicherzustellen. Ebenso erscheint es problematisch, angesichts der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Prüfmethoden zu vergleichbaren Ergebnissen zu kommen. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß oft erhebliche Abhängigkeiten der Meßergebnisse von den Deformationsraten bestehen, da die physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren nur unter Berücksichtigung ihres visko-elastischen Verhaltens überprüft werden können. Dies gilt besonders für Messungen an Prüfkörpern mit mechanischen Retentionselementen.

a) Mit dem Kunststoff Palaferm^{R}- Neue Formel wurde in dieser Arbeit zunächst der Einfluß der Verstreckgeschwindigkeit auf die Ergebnisse der Verbundfestigkeitsprüfung im Zugversuch untersucht. Es wurde hierbei auch angestrebt, eine Aussage über die zugrundeliegende Deformations- und Bruchmechanismen zu erhalten.

b) Eine weitere Versuchsreihe beinhaltete die Fragestellungen, ob an verschiedenen Metallen unterschiedliche Haftfestigkeitswerte auftreten und inwieweit der Palaferm^{R}-Decklack und der Adhäsivkunststoff Nuva-Seal^{R}, dem hier die besondere Beachtung galt, die Ergebnisse beeinflussen.

c) Ein Vergleich von Prüfkörpern unterschiedlicher Oberflächenrauhigkeit sollte die Bedeutung des zusätzlichen Sandstrahlens verdeutlichen, wobei auch die auftretenden Bruchformen in die Auswertung und Interpretation mit einbezogen wurden.

d) Schließlich wurden die Zugfestigkeit und die Bruchmechanismen an mechanischen Retentionen und an Klebeflächen ohne mechanische Verankerungen gegenübergestellt.

2.1. Herstellung der Metallprüfkörper

Für die Herstellung von Metallprüfkörpern mit mechanischen Retentionen ist es erforderlich, auf ein vollständig manuelles Fertigungsverfahren zurückzugreifen. Da die Maßgenauigkeit von gegossenen Metallobjekten primär von der Exaktheit der Wachsmodellation bestimmt wird, ließen wir uns vom Feinmechaniker eine vollständig zerlegbare Hohlform nach unseren Angaben * herstellen, die aus Wachs modellierte Prüfkörper mit nur geringen Toleranzen lieferte (Abb. 10).

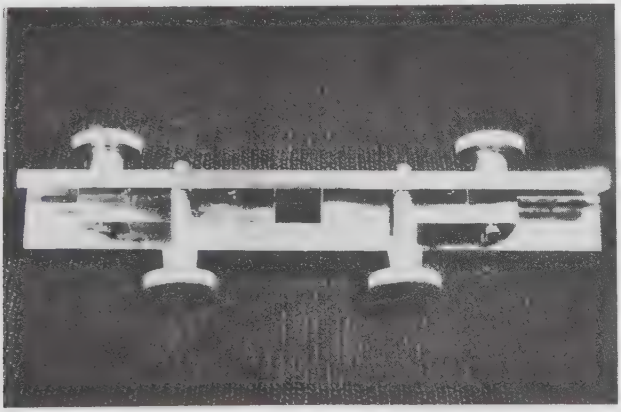


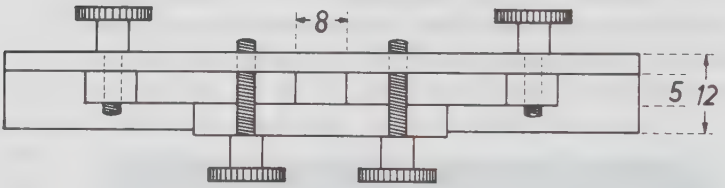
Abb. 10 : Zerlegbare Metallform zur Herstellung maßkonstanter Wachsmodellationen

Aus Messing wurde zunächst auf einer industriellen Präzisionswerkbank eine gewinkelte Schiene von 100 mm Länge und 3 mm Dicke hergestellt. Diese enthielt an ihrer Rückseite zwei schlitzförmige, ca. 30 mm lange Ausfräsungen mit einer Höhe von 3 mm. Durch diese länglichen Öffnungen wurden von der Rückseite her Messingschrauben mit Feingewinde geführt, die in auf der Frontseite befindliche Messingblöcke geschraubt

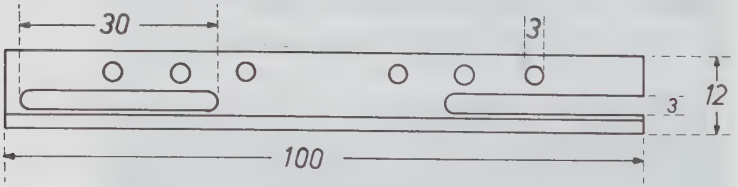
---

* Die Entwicklung der Versuchsanordnung geschah gemeinsam mit I. Hack.

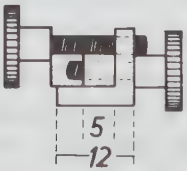
wurden. Diese Messingblöcke hatten die Abmessungen 5 x 5 x 8 mm und enthielten eine Feingewindebohrung. Durch Lösen der Schrauben konnten sie auf der Schiene verschoben bzw. durch Festziehen fixiert werden.



Aufsicht



Frontalansicht mit Bohrungen



Querschnitt (Seitenansicht)

Abb. 11 : Kontruktionszeichnung der zerlegbaren Hohlform zur Herstellung der Prüfkörper aus verschiedenen Perspektiven
(Alle Maßangaben in mm)

Aus gezogenem Vierkant-Messing von 5 x 5 mm Querschnitt wurden weitere Blöcke mit den Abmessungen 5 x 5 x 25 mm geschnitten. Ihre Stirnflächen wurden auf einer Präzisionsdrehbank feingedreht und damit geglättet.

Oberhalb der länglichen Ausfräsungen wurden sechs weitere Feingewindebohrungen in die Rückwand der Schiene eingebracht. Von der Vorderseite wurden in jeweils zwei der Bohrungen ebenfalls Messingschrauben eingedreht. Diese fixierten die 25 mm langen Messingblöcke auf der Schiene. Durch Verschieben der kurzen Blöcke und Kombination mit den langen Messingstücken erhielten wir so eine rechteckige Hohlform von konstant 5 x 5 mm Querschnitt und stufenlos einstellbarer Länge. Die gesamte Anordnung wurde hochglanzpoliert. Die Fertigungstoleranzen dieser Vorrichtung betrugen ± 0,1 mm. Die Messingschrauben und die Bohrungen hatten ein 0,5 mm Feingewinde von 3 mm Durchmesser. Die Konstruktionszeichnungen aus verschiedenen Perspektiven zeigt die Abb. 11.

Die hochglanzpolierte Form wurde auf konstant 5 x 5 x 8 mm eingestellt. Es wurde nun geschmolzenes Gußwachs in die Form eingebracht. Wir gingen dabei schichtweise vor, um die Erstarrungs- und Abkühlungskontraktion des Wachsens ausgleichen zu können und exakt rechtwinklige und planflächige Wachsquader zu erhalten. Nach vollständigem Erkalten des Wachses wurden die Schrauben gelöst und die Form auseinandergenommen. Die fertigen Wachsblöcke ließen sich auf diese Weise ohne Deformation und Beschädigung entnehmen. Die Stirnseite der Wachskörper wurde dünn mit Retentionskleber bestrichen. Auf je eine Stirnfläche wurden 5 Retentionsperlen in konstanter Anordnung aufgebracht. Die fertige Modellation der Wachsblöcke mit 5 x 5 x 8 mm Kantenlänge zeigt die Abb. 12.

Mehrere Wachsmodellationen wurden gemeinsam in Kerr Cristobalit-Investment - Einbettmasse eingebettet und nach dem üblichen Gußverfahren in Phantommetall oder Degulor M gegossen. Nach dem Ausbetten wurden die Prüfkörper von den

Gußkanälen abgetrennt, gereinigt und in Neacid^{R} abgesäuert. Die angegossenen Retentionsperlen wurden abschließend bis auf ihren größten Umfang, d.h. auf die Hälfte ihrer Höhe abgeschliffen, da nur der untersichgehende Bereich für die mechanische Verankerung von Interesse ist.

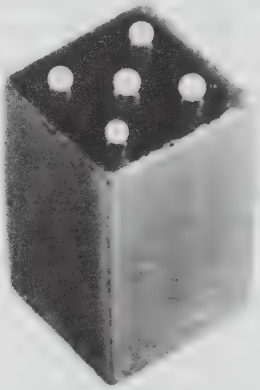


Abb. 12 : Fertige Wachsmodellation eines Prüfkörpers mit Retentionsperlen

Für die Vergleichsmessungen an Prüfkörpern ohne Retention wurden diese aus Vierkant-Messing von 5 x 5 mm Querschnitt geschnitten. Die Stirnflächen der Prüfkörper wurden auf einer Drehbank feingedreht, um eine verhältnismäßig glatte Fläche als Ausgangsbasis für die später erfolgende einheitliche Aufrauhung zu haben. Der mittlere Fehler der Abmessungen betrug hier ebenfalls ± 0,1 mm.

2.2. Herstellung der Proben

Bei allen Versuchsreihen bestand das Prinzip der verwendeten Prüflinge darin, daß jeweils zwei Metallprüfkörper verwendet wurden, die in der Mitte durch Kunststoff verbunden waren. Auf diese Weise ließ es sich vermeiden, daß der Kunststoffteil der Proben direkt in die Klemmbacken der Zerreißmaschine eingespannt werden mußte. Da sich unter Zugbelastung die Backen der Prüfmaschine selbsttätig schließen und dabei seitlich den Kunststoff komprimiert hätten, wären zusätzliche Querspannungen im Kunststoff aufgetreten. Dieser Faktor hätte in nicht definierter Weise die Ergebnisse beeinflussen können. Den prinzipiellen Aufbau der Proben zeigt die Abb. 13.

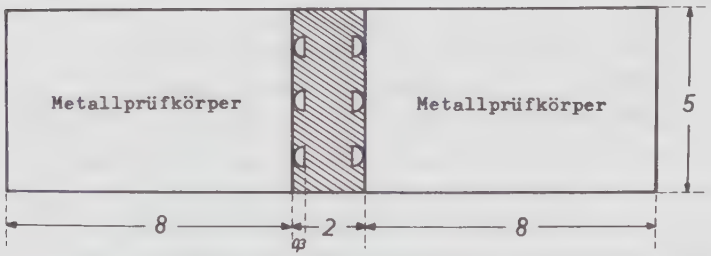


Abb. 13 : Prinzip der verwendeten Proben:
Jeweils zwei der Metallprüfkörper (hier mit Retentionsperlen, die bis zu ihrer größten Prominenz abgeschliffen wurden) wurden durch Kunststoff (schraffiert) zu einer Probe verklebt (Maßangaben in mm).

Im folgenden wird für die einzelnen Versuchsreihen der Herstellungsgang der Proben erläutert. Eine tabellarische Übersicht über die Variationen findet sich am Ende des Kapitels auf Seite 63.

2.2.1. Gruppe A (Meßreihe 01 bis 09): Proben zur Bestimmung des Einflusses der Deformationsrate auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff und auf die Bruchmechanismen

1.) Die gegossenen Prüfkörper mit Retentionsperlen (Phantommetall) wurden paarweise auf der in Kapitel B 2.1. beschriebenen Schiene eingespannt, so daß die Retentionen zueinander gerichtet waren. Der Abstand zwischen den Prüfkörpern wurde mit Hilfe der als Anschlag dienenden verschiebbaren Blöcke auf konstant 2 mm eingestellt. Die beiden eingespannten Prüfkörper wurden mit Wachs achsengerecht gegeneinander fixiert und wieder von der Schiene genommen.

2.) Die paarweise verbundenen Prüfkörper wurden in einer Messingküvette in Gips eingebettet, so daß die Oberfläche der Proben freiblieb.

3.) Nach dem Abbinden des Gipses wurde das Wachs mit heißem Wasser unter Verwendung eines handelsüblichen Netzmittels (Pril) ausgebrüht. Um letzte Fettreste zu entfernen, wurde mit heißem Wasser ohne Lösungsmittel nachgespült.

4.) Palaferm^{R}- Neue Formel Kaltpolymerisat wurde nach den Angaben des Herstellers angerührt und in die abgekühlte Form, d.h. zwischen die Prüfkörper, gegeben.

5.) Die Polymerisation erfolgte im Polyklav-Drucktopf bei ca. 2,2 bar Überdruck und 30° C.

6.) Nach der Polymerisation wurden die Proben vorsichtig ausgebettet. Anschließend erfolgte eine 24stündige Lagerung der Proben bei Raumtemperatur, um dem Kunststoff Gelegenheit zu geben, seine Endfestigkeit zu erreichen. Dieses Vorgehen wird auch von Stüben, J. und Lockowandt, P. (65) empfohlen.

7.) Jeweils 9 Proben wurden bei folgenden Deformationsraten * auf ihre Zugfestigkeit geprüft:

Versuchsreihe Nr.	Verstreckgeschwindigkeit (absolut, in mm • min^{-1})	Deformationsrate $\varepsilon \cdot dt^{-1}$ (% • min^{-1})
01	2	10^2
02	5	$2 \cdot 5 \cdot 10^2$
03	10	$5 \cdot 0 \cdot 10^2$
04	20	10^3
05	50	$2 \cdot 5 \cdot 10^3$
06	100	$5 \cdot 0 \cdot 10^3$
07	200	10^4
08	500	$2 \cdot 5 \cdot 10^4$
09	1000	$5 \cdot 0 \cdot 10^4$

Tab. 1 : Verstreckgeschwindigkeiten und Deformationsraten bei den Versuchsreihen der Gruppe A (Meßreihen 01 bis 09): Ausgehend von den absoluten Verstreckgeschwindigkeiten ergeben sich bei einer Ausgangslänge von 2 mm die entsprechenden Deformationsraten.

---

* Die Deformationsrate $\varepsilon \cdot dt^{-1}$ ist die Verstreckung der Probe pro Zeit bezogen auf die Ausgangslänge (hier des deformierten Kunststoffanteils, wobei die Deformation des Metalls in diesem Versuchsaufbau und bei den geringen auftretenden Kräften vernachlässigt werden kann).

$$\text{Deformationsrate} = \frac{d\,l}{l_o \cdot dt} = \frac{\varepsilon}{dt} \quad (\% \cdot min^{-1})$$

$d\,l$ = Verstreckung
l_o = Ausgangslänge
dt = Zeit
ε = relative (prozentuale) Verstreckung

2.2.2. Gruppe B (Meßreihe 10) : Proben zur Bestimmung der Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall (Phantommetall)-Kunststoff von der Art des Kunststoffes (Heiß- oder Kaltpolymerisat)

1.) 10 Prüfkörperpaare mit Retentionsperlen wurden nach dem gleichen Verfahren, wie unter 2.2.1. Gruppe A für die Reihen 01 - 09 beschrieben, eingebettet. Vor dem Wachsausbrühen wurde ein Gegenguß aus Gips angefertigt.

2.) Das Palaferm^{R}-Neue Formel Heißpolymerisat wurde nach dem vom Hersteller vorgeschriebenen Mischungsverhältnis angeteigt. Nach dem Anquellen wurde der Kunststoffteig zwischen die Prüfkörper gebracht und mit einem Druck von maximal 3 kp $\cdot$ cm^{-2} verdichtet (gepreßt).

3.) Die geschlossene Küvette wurde in den Warmluftschrank gestellt. Es erfolgte eine Langzeitpolymerisation (8 Stunden bei 80^{o} C). Erst nach dem völligen Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Proben ausgebettet.

4.) Nach einer 24stündigen Lagerung bei Raumtemperatur erfolgte die Zugfestigkeitsprüfung mit einer Deformationsrate von 5,0 $\cdot$ 10^{2}% $\cdot$ min^{-1}.

Da die Versuchsgruppen A und B (die Versuchsreihen 01 - 10) erhebliche Streuungen aufwiesen, wurde für die weiteren Versuche das Einbettungsverfahren abgeändert. Rink, G. (41) weist darauf hin, daß bei vergleichenden Untersuchungen an Kunststoffen unter Verwendung von Gips die zahlreichen Arbeitsgänge und das nicht indifferente Material als solches erhebliche Fehlerquellen und Unsicherheitsfaktoren in sich bergen. Wir entwickelten daher für unsere einheitlichen Prüfkörper eine Ganzmetallküvette, die eine Einbettung ohne Gips auch für das Warmpolymerisationsverfahren erlaubt, die gleichzeitig aber auch zerlegbar ist. Eine Konstruktionszeichnung mit Maßangaben zeigt die Abb. 14.

Zwei Messingplatten mit den Abmessungen 150 x 80 x 10 mm wurden zunächst galvanisch verzinkt. Die eine Platte diente als Küvettenboden, die andere als Deckel bzw. Preßkonter. Die Bodenplatte erhielt 10 0,75 mm Feingewindebohrungen

von 4 mm Durchmesser. Aus einer 5 mm starken Messingplatte von 130 mm Länge und 60 mm Breite, die ebenfalls verzinkt wurde, wurde ein Rahmen mit den Innenabmessungen 110 x 40 mm ausgefräst. Dieser enthielt ebenfalls zehn zur Bodenplatte passende Gewindebohrungen und konnte auf diese Weise mit entsprechenden Flachkopffeingewindeschrauben aufgeschraubt werden. Aus Vierkant-Messing wurden 40 mm lange Trennstäbe geschnitten. Diese dienten zur Trennung der zehn in die Küvette eingelegten Prüfkörperpaare. Sie waren hochglanzpoliert, um ein leichtes Auseinandernehmen des gesamten Blockes nach der Polymerisation zu gestatten. Durch Einlegen weiterer kurzer Messingstäbe in den Küvettenrahmen ließ sich der Abstand zwischen den Prüfkörpern beliebig einstellen. In dieser Küvette wurden alle weiteren Proben hergestellt.

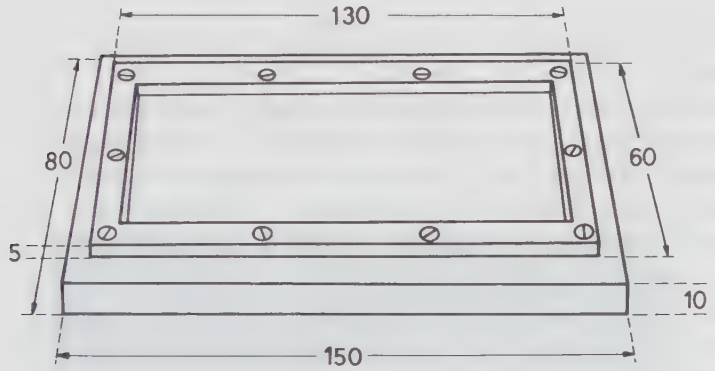


Abb. 14 : Konstruktionszeichnung der zerlegbaren Metallküvette (ohne Deckel). Angaben in mm.

2.2.3. Gruppe C (Meßreihen 11 bis 16): Proben zur Bestimmung des Einflusses des Metalls sowie unterschiedlicher Oberflächenbeschichtungen des Metalls auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff und auf die Bruchmechanismen

Je fünf Prüfkörperpaare mit Retentionsperlen aus Phantommetall (Reihen 11, 13, 15) und aus Degulor M (Reihen 12, 14, 16) wurden folgendermaßen verarbeitet:

1.) Alle Prüfkörperstirnflächen wurden zunächst einheitlich sandgestrahlt. Um ein Aufrauhen der Seitenflächen zu vermeiden, wurden diese dazu mit Klebeband abgedeckt. Wir benutzten ein Sandstrahlgerät, wie es zum Abstrahlen von Modellgußgerüsten üblicherweise benutzt wird. Alle Prüfkörper wurden dem Sandstrahl 30 Sekunden lang bei einem Düsenabstand von 40 mm ausgesetzt. Die Stirnflächen zeigten danach ein homogenrauhes, mattes Aussehen. Um Sandreste zu entfernen, wurden die Prüflinge mit einer Bürste unter Wasser abgewaschen, mit dem Luftbläser getrocknet, zusätzlich mit Chloroform entfettet und wiederum bis zu dessen vollständigem Verdunsten im Luftstrom getrocknet.

2a) Je 5 Prüfkörperpaare aus Phantommetall (Reihe 11) und aus Degulor M (Reihe 12) wurden ohne Beschichtung eingebettet.

2b) Je 5 Prüfkörperpaare aus Phantommetall (Reihe 13) und Degulor M (Reihe 14) wurden mit Palaferm^{R}-Decklack im Mischverfahren (vgl. Kapitel B 1, unter Material 2b) nach Angaben des Herstellers dünn beschichtet. Es wurde dabei darauf geachtet, daß die untersichgehenden Stellen der Retentionsperlen nicht vollständig vom Opaker ausgefüllt wurden. Nach Aushärten des Decklackes wurden die Prüfkörperpaare in die Küvette eingelegt.

2c) Je 5 Prüfkörperpaare aus Phantommetall (Reihe 15) und Degulor M (Reihe 16) wurden mit Nuva-Seal beschichtet. Der aktivierte Adhäsivkunststoff wurde dünn mit dem Pinsel aufgetragen und anschließend mit der Nuva-Lite^{R} (UV-Lampe) polymerisiert. Auch hierbei achteten wir darauf, den Effekt der mechanischen Retentionen nicht durch zu dickes Auftragen zu verringern. Die so vorbehandelten Prüfkörper wurden in die Küvette eingelegt.

3.) Alle Proben der Gruppe C wurden mit Palaferm^{R}- Neue Formel Kaltpolymerisat verbunden und bei ca. 2,2 bar Überdruck und 30^{o} C im Polyklav-Drucktopf polymerisiert.

4.) Das Ausbetten erfolgte durch Abschrauben des Küvettenrahmens von der Bodenplatte. Der gesamte Block der Proben ließ sich spannungsfrei entnehmen und wie eine Schokola-

dentafel in die einzelnen Proben zerlegen.

5.) Die Zugfestigkeitsprüfung erfolgte nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur bei einer Deformationsrate von $5{,}0 \cdot 10^2$ % $\cdot$ min^{-1}.

2.2.4. Gruppe D (Meßreihe 17) : Proben zur Bestimmung des Einflusses der Retentionsperlen auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff und auf den Bruchmechanismus

1.) Zehn Prüfkörperpaare aus Vierkant-Messing von 5 x 5 mm Querschnittsfläche wurden analog zur Vorbereitung der Reihen 11 und 12 sandgestrahlt, gereinigt und entfettet. Eine Beschichtung erfolgte nicht.

2.) Die Prüfkörperpaare wurden in die Metallküvette eingelegt und mit Palaferm^R-Kaltpolymerisat beschickt.

3.) Die Polymerisation erfolgte bei ca. 2,2 bar Überdruck und 30° C im Polyklav-Drucktopf.

4.) Die Ausbettung erfolgte wie unter Gruppe C beschrieben. Nach 24stündiger Endaushärtung erfolgte die Zugfestigkeitsprüfung mit einer Deformationsrate von $5{,}0 \cdot 10^2$ % $\cdot$ min^{-1}.

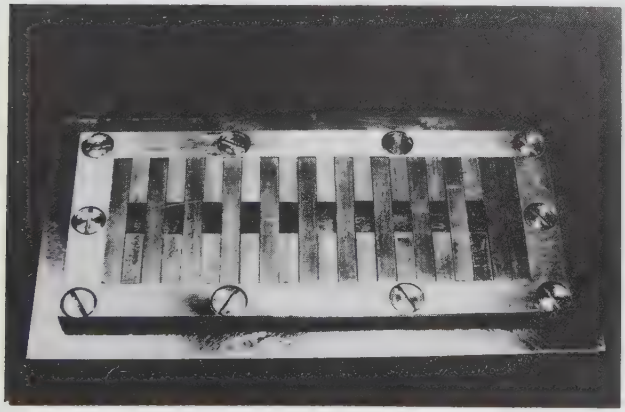


Abb. 15 : Die Metallküvette mit eingelegten Trennstäben (ganz durchgehend) und jeweils einem dazwischenliegenden Prüfkörperpaar vor dem Einfüllen des Kunststoffes

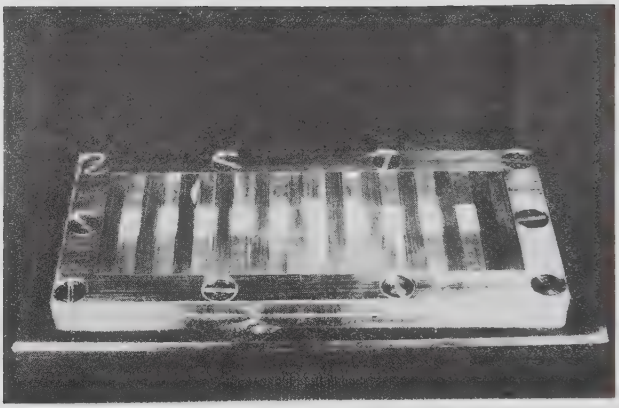


Abb. 16 : Die fertig polymerisierten Proben mit den dazwischenliegenden Trennstäben vor dem Ausbetten, d.h. vor dem Abschrauben des Küvettenrahmens.

Gruppe	Vers. Reihe	Deform.-rate	Phantom-metall	Degulor M	Retent. perlen	Sand-gestr.	Kalt-polym.	Heiß-polym.	Ohne Besch.	Opaker	Nuva-Seal
A	01	10^2	+		+		+		+		
	02	$2{,}5 \cdot 10^2$	+		+		+		+		
	03	$5{,}0 \cdot 10^2$	+		+		+		+		
	04	10^3	+		+		+		+		
	05	$2{,}5 \cdot 10^3$	+		+		+		+		
	06	$5{,}0 \cdot 10^3$	+		+		+		+		
	07	10^4	+		+		+		+		
	08	$2{,}5 \cdot 10^4$	+		+		+		+		
	09	$5{,}0 \cdot 10^4$	+		+		+		+		
B	10	$5{,}0 \cdot 10^2$	+		+			+	+		
C	11	$5{,}0 \cdot 10^2$	+		+	+	+		+		
	12	$5{,}0 \cdot 10^2$		+	+	+	+		+		
	13	$5{,}0 \cdot 10^2$	+		+	+	+			+	
	14	$5{,}0 \cdot 10^2$		+	+	+	+			+	
	15	$5{,}0 \cdot 10^2$	+		+	+	+				+
	16	$5{,}0 \cdot 10^2$		+	+	+	+				+
D	17	$5{,}0 \cdot 10^2$	+			+	+		+		

Tab. 2 : Übersicht über die Versuchsreihen 01 bis 17. Die jeweils bei den einzelnen Versuchsreihen durchgeführten Variationen in der Probenherstellung bzw. der Deformationsrate sind durch ein + gekennzeichnet.

Erläuterung der Abkürzungen:

Vers.Reihe = Laufende Nummer der Versuchsreihe
Deform.Rate = Deformationsrate in $\% \cdot min^{-1}$
Phantommetall = Prüfkörper aus Phantommetall
Degulor M = Prüfkörper aus Degulor M
Sandgestr. = Metalloberflächen sandgestrahlt
Kaltpolym. = Palaferm^R- Neue Formel Kaltpolymerisat
Heißpolym. = Palaferm^R- Neue Formel Heißpolymerisat
Ohne Besch. = Ohne Beschichtung der Metalloberfläche
Opaker = Beschichtung der Metallprüfkörper mit Palaferm^R- Neue Formel Opaker
Nuva-Seal = Beschichtung der Metalloberfläche mit Nuva-Seal^R

2.3. Bestimmung der Zugfestigkeit

Die Messungen der Verbundfestigkeit (Zugfestigkeit) wurden an einer ROELL + KORTHAUS Universalprüfmaschine, Modell RK 1000, durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine moderne Präzisionszug- und Druckprüfmaschine für Belastungen bis zu 2000 kp. (Standort: Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg an der Lahn.)

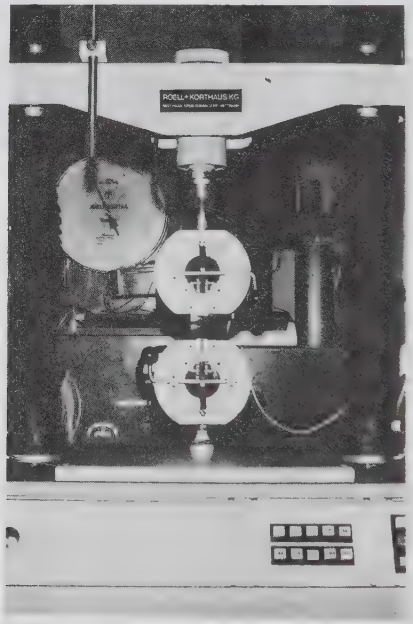


Abb. 17: ROELL + KORTHAUS Universalprüfmaschine RK 1000

Durch Einbau unterschiedlicher Lastmeßdosen ließen sich verschiedene Teillastbereiche wählen (2000 kp, 20 kp, 2 kp). Weitere Variationsmöglichkeiten bot der nachgeschaltete Meßverstärker, an dem zusätzlich Teilmeßbereiche von 100, 50, 20, 10, 5, 2 % schaltbar waren. Die Maschine bietet darüberhinaus diverse Funktionsprogramme (konstante und logarithmische

Dehngeschwindigkeit, konstante und linear-steigende Spannung u.a.m.). Für unsere Versuche war die konstante Dehnung pro Zeit von Interesse.

Es ließen sich neun fest vorprogrammierte, konstante Vorschubgeschwindigkeiten wählen: 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 sowie 1000 $mm \cdot min^{-1}$. Die bei den hohen Geschwindigkeiten benötigte Anstiegezeit bis zum Erreichen der Nenngeschwindigkeit erwies sich als so gering, daß sie in unseren Versuchen vernachlässigt werden konnte.

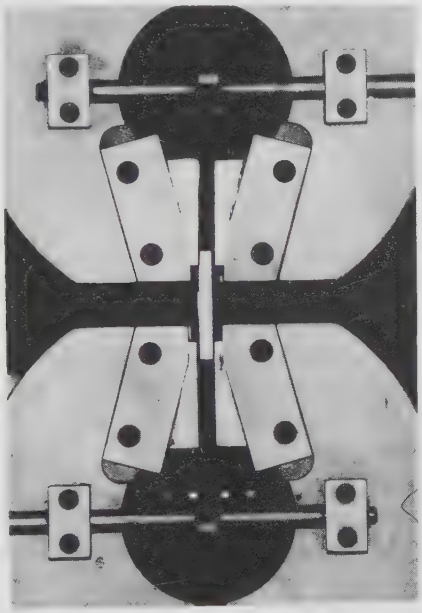


Abb. 18 : Die Klemmbacken der Prüfmaschine mit eingespanntem Prüfling

Die Proben wurden achsengerecht in die durch einen Schräggleitmechanismus selbstarretierenden Klemmbacken der Prüfmaschine eingespannt (Abb. 18). Ein Verkanten und damit etwaiges Vorlockern der Proben brauchte nicht befürchtet zu werden, da der obere Backen kardanisch aufgehängt und somit frei beweglich war.

Über die Lastmeßdose und den Meßverstärker wurde der Spannungsverlauf an den Prüflingen auf einem Schreibgerät aufgezeichnet. Dieses arbeitete mit einer Papiervorschubgeschwindigkeit von 500 $mm \cdot min^{-1}$, so daß nicht nur der Spitzenwert der Kraft ablesbar war, sondern auch der zeitliche Ablauf des Spannungsanstiegs und -abfalls stark gedehnt sichtbar wurde. Auch beim Schreibgerät ließ sich die Ansprechträgheit vernachlässigen.

3. Angaben zur statistischen Auswertung

Die in dieser Arbeit ermittelten Meßergebnisse wurden statistisch ausgewertet. Es handelt sich dabei um Vergleiche mehrerer Versuchsreihen, wobei nach eindeutigen (signifikanten) Unterschieden in der Verbundfestigkeit bei den verschiedenen Verfahren der Probenherstellung gesucht wurde. *

Theoretisch ist eine unendliche Anzahl von Messungen erforderlich, um einen direkten Nachweis der Aussagen führen zu können. Da sich dies aber nicht realisieren läßt, muß man sich mit einer begrenzten Anzahl von Messungen begnügen und dann mit Hilfe statistischer Methoden feststellen, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Stichprobe der Grundgesamtheit entspricht. Dieser Schluß von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit ist der wichtigste Schritt der analytischen Statistik. Ihr häufigster Anwendungsbereich ist die Prüfung von Hypothesen bzw. der Vergleich von Stichproben.

Da die Arbeits- oder Alternativhypothese H_A (d.h. die Stichproben unterscheiden sich aufgrund ihres Mittelwertes oder eines anderen untersuchten Parameters) nie direkt zu bestätigen ist, stellt man zunächst die Gegenhypothese auf (H_o: die Stichproben sind hinsichtlich der untersuchten Größe gleich) und versucht diese zu widerlegen. Hierdurch läßt sich die Alternativhypothese indirekt bestätigen.

Das Vorgehen ist dabei folgendes: Für den Vergleich der Mittelwerte zweier Stichproben beispielsweise wird die Nullhypothese aufgestellt: $H_o: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$. Anhand der Parameter der Stichproben (Stichprobenumfang, Varianz, Mittelwert) wird untersucht, wie groß die Wahrscheinlichkeit P für die Nullhypothese ist. Die Irrtumswahrscheinlichkeit α ist dann $\alpha = 1 - P$.

---

* Die statistischen Berechnungen wurden durchgeführt mit Unterstützung von Herrn Dr. Himmelmann, Institut für Medizinische Statistik der Universität Marburg.

Viele statistische Tests werden mit Hilfe von Prüfgrößen durchgeführt, die aus den Parametern der Stichproben berechnet werden. Die jeweilige Prüfgröße wird mit einem der Irrtumswahrscheinlichkeit α zugeordneten Tabellenwert verglichen. (Eine umfangreiche Zusammenstellung solcher Test-Tabellen findet sich in der Documenta Geigy (7).) Aufgrund dieses Vergleichs kann entschieden werden, ob die Nullhypothese gestützt wird oder zugunsten der Alternativhypothese abzulehnen ist.

Nach allgemeiner Übereinkunft werden Alternativhypothesen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0{,}05 = 5\ \%$ als signifikant, solche mit $\alpha = 0{,}01 = 1\ \%$ als eindeutig signifikant und solche mit $\alpha = 0{,}001 = 0{,}1\ \%$ als hochsignifikant bezeichnet.

In dieser Arbeit wurden folgende statistische Tests angewendet:

1.) Der Student - t - Test ist ein spezieller Test für den Mittelwertvergleich kleiner Stichproben, bei denen nicht davon ausgegangen werden kann, daß eine Normalverteilung zugrunde liegt. Die Verteilungskurve der Student-Verteilung ist flacher als die der Normalverteilung. Mit Hilfe der Parameter der Stichproben (Umfang n, arithmetisches Mittel $\bar{x}$ und Varianz s^2) wird eine Prüfgröße $\hat{t}$ berechnet und mit dem Tafelwert der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit α verglichen. Ist $\hat{t} \geq t_{tab.\nu,\alpha}$, wobei ν der Freiheitsgrad der Stichproben bedeutet, so wird die Nullhypothese auf dem $100\alpha\ \%$ Niveau abgelehnt.

Es gilt für gleiche Varianzen: $s_1^2 = s_2^2$

a.) bei gleichen Stichprobenumfängen $n_1 = n_2$:

$$\hat{t} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n_1}}} \quad \text{mit } \nu = 2n_1 - 2 \text{ Freiheitsgraden}$$

b.) bei ungleichen Stichprobenumfängen $n_1 \neq n_2$:

$$\hat{t} = \frac{\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)\ s_1^2 + (n_2-1)\ s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left[\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right]}}$$

mit $\nu = n_1 + n_2 - 2$ Freiheitsgraden

Die Varianz wird berechnet nach der Formel:

$$s^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Der t-Test hat den Nachteil, daß mit ihm jeweils nur zwei Stichprobenmittel miteinander verglichen werden können. Von seiner Anwendung auf multiple Mittelwertvergleiche wird abgeraten (Weber, E. (73) und Sachs, L. (43)), da seine Schärfe mit steigender Anzahl k der Stichproben abnimmt.

2.) Durch den F - Test wird vor der Anwendung des t-Tests die Gleichheit der Varianzen überprüft. Die Prüfgröße $\hat{F}$ wird berechnet nach:

$$\hat{F} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \qquad \text{wobei } s_1^2 > s_2^2 \text{ gesetzt wird}$$

Die Gleichheit der Varianzen wird abgelehnt, sobald

$\hat{F} \geq F_{tab.\, \nu_1,\, \nu_2,\, \alpha}$ mit den Freiheitsgraden $\nu_1 = n_1 - 1$
und $\nu_2 = n_2 - 1$

Dieser zweiseitige Test mit $H_o : s_1^2 = s_2^2$ wird mit Hilfe der Schranken für $F_{tab.\, \nu_1,\, \nu_2, 0{,}005}$ auf dem 1% Niveau durchgeführt, d.h. mit einem Vertrauensbereich von 99 %.

3.) Der Vergleich mehrerer Mittelwerte mit Hilfe studentisierter Extremwerte ist eine Methode, die von Student, Newman, Keuls und Duncan (zit. bei Sachs, L. (43)) für multiple, paarweise Mittelwertvergleiche empfohlen wird. Dieses Verfahren beruht auf der Konstruktion von Konfidenzintervallen. Die Prüfgröße ist in diesem Falle eine kritische Differenz D zwischen den Mittelwerten. Ist die tatsächliche Differenz d_{il} zwischen zwei Stichproben größer als die Prüfgröße, so wird die Nullhypothese $H_o: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ auf dem 100α% Niveau abgelehnt. Bevorzugt werden hierbei das 5 %-Niveau oder das 1 %-Niveau.

Die vorliegende Anzahl k von Mittelwerten, die verglichen werden soll, wird der Größe nach geordnet:

$$\bar{x}_1 \geq \bar{x}_2 \geq \bar{x}_3 \geq \ldots \geq \bar{x}_k$$

Es gilt für die kritische Differenz D :

a.) für gleichgroße Stichproben vom Umfang $n_i = n_j$

$$D = q \sqrt{\frac{MQ_\varepsilon}{n_i}} = q \cdot \bar{s}_x$$

$q_{\nu_1, \nu_2, \alpha}$ = Faktor aus der Tabelle der oberen Signifikanzschranken des studentisierten Extrembereichs, abhängig von

$\nu_1 = k$

$\nu_2 = n - k$ (Freiheitsgrade von MQ_ε)

mit $n = \sum n_i$

MQ_ε = Mittleres Quadrat des Versuchsfehlers

n_i = Umfang der Stichprobe (n)

$\bar{s}_x$ = Mittlere Abweichung der Mittelwerte

b.) für Stichproben ungleichen Umfangs $n_i \neq n_j$

$$D = q \sqrt{MQ_\varepsilon \cdot 0{,}5 \cdot \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}\right)}$$

n_i, n_j = Umfang der betrachteten Stichproben

Für jede Anzahl k der Mittelwerte im betrachteten Bereich wird eine zugehörige kritische Differenz berechnet:

Für den Bereich $\bar{x}_2 \ldots \bar{x}_6$ mit der kritischen Differenz $D_{\bar{x}_2 - \bar{x}_6}$, $k = 4$ und den entsprechenden Freiheitsgraden $\nu = n - 4$. Auf diese Weise werden alle k Mittelwerte oder Gruppen von ihnen miteinander verglichen.

C. Ergebnisse

Im folgenden findet sich eine Zusammenstellung der Meßergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen, untergliedert in die jeweiligen Versuchsgruppen A bis D, wie sie auch der Übersichtstabelle 2 auf Seite 63 entsprechen.

Die Tabellen der Einzelmeßwerte der Versuchsreihen 01 bis 17, wiederum untergliedert in die Gruppen A bis D, sowie die dazugehörigen charakteristischen Meßkurven finden sich im tabellarischen Anhang auf Seite 112 ff.

1.) Gruppe A : Der Einfluß der Deformationsrate * auf die Verbundfestigkeit Metall - Kunststoff und auf die Bruchmechanismen (Meßreihen 01 bis 09).

Nach dem unter B.2.2. Seite 55 ff. beschriebenen Verfahren wurden neun Serien Proben zu je neun Stück hergestellt. Die Prüfkörper hatten eine Klebefläche von 25 mm^2, waren mit je 5 Retentionsperlen versehen und nicht sandgestrahlt. Jeweils zwei der Prüfkörper wurden mit Palaferm^R - Neue Formel Kaltpolymerisat zu einer Probe verbunden. Die 81 Proben wurden bei neun verschiedenen Deformationsraten * auf ihre Zugfestigkeit geprüft.

1.1. Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff von der Deformationsrate

Einen Überblick über die Mittelwerte $\bar{x}$ der Verbundfestigkeit und die Streuungen s der oben genannten Meßreihen gibt die Tab. 3 Seite 73. Die graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen der Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt}$ und den Mittelwerten $\bar{x}$ der Verbundfestigkeit bzw. den Streuungen s bei den Meßreihen 01 bis 09 zeigt die Abb. 19 Seite 74.

---

* Die Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt}$ ist die Verstreckung der Probe $\frac{dl}{dt}$ pro Zeit bezogen auf die Ausgangslänge l_o (hier des deformierten Kunststoffanteils). Vgl. Fußnote Seite 57.

$$\text{Deformationsrate} = \frac{dl}{l_o \cdot dt} = \frac{\varepsilon}{dt} \quad \left[\% \cdot \text{min}^{-1}\right]$$

Meßreihe	Anzahl der Messungen	Deformationsrate $\varepsilon \cdot dt^{-1}$ $\left[\% \cdot min^{-1}\right]$	Mittelwert $\bar{x}$ der Zugfestigkeit $\left[kp \cdot 0{,}25\ cm^{-2}\right]$	Streuung des Mittelwertes s $\left[kp \cdot 0{,}25\ cm^{-2}\right]$
01	9	10^2	8,8056	$\pm$ 3,6779
02	9	$2{,}5 \cdot 10^2$	12,5722	$\pm$ 3,2449
03	9	$5{,}0 \cdot 10^2$	12,2389	$\pm$ 3,4020
04	9	10^3	13,2333	$\pm$ 3,9029
05	9	$2{,}5 \cdot 10^3$	9,8278	$\pm$ 3,3676
06	9	$5{,}0 \cdot 10^3$	7,7500	$\pm$ 3,8085
07	9	10^4	3,9944	$\pm$ 1,5018
08	9	$2{,}5 \cdot 10^4$	2,7667	$\pm$ 1,1948
09	6	$5{,}0 \cdot 10^4$	2,7333	$\pm$ 1,6630

Tab. 3 : Der Einfluß der Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt}$ auf die Verbundfestigkeit von Metall (Phantommetall) und Kunststoff (Kaltpolymerisat). Prüfkörper: 25 mm^2, mit 5 Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt. Kunststoff: Palaferm^R- Neue Formel

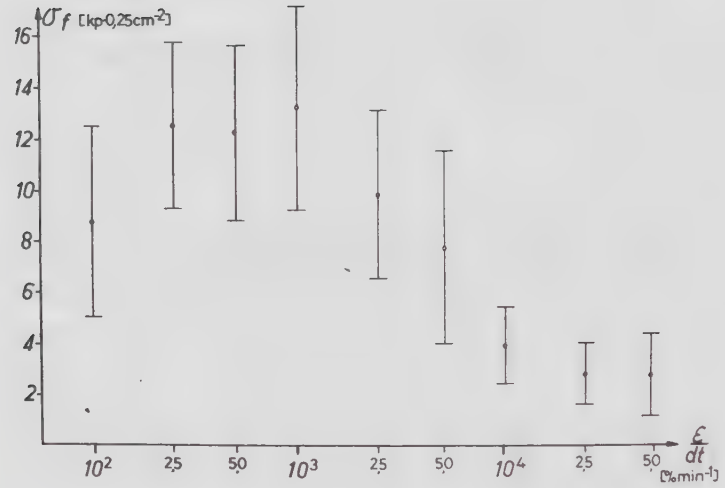


Abb. 19 : Der Einfluß der Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt}$ auf die Verbundfestigkeit von Metall (Phantommetall) und Kunststoff (Kaltpolymerisat). Abszisse: Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt}$ in % · min^{-1}. Ordinate: Zugfestigkeit in kp · 0,25 cm^{-2} (Mittelwerte $\bar{x}$ der Zugfestigkeit und ihre Streuungen s). Die höchsten Bruchspannungen (Verbundfestigkeiten) finden sich bei Deformationsraten von $2{,}5 \cdot 10^2$ % · min^{-1} bis 10^3 % · min^{-1}.

Die Abb. 19 zeigt, daß die Mittelwerte der Bruchspannung (Zugfestigkeit) sowohl zu den hohen wie zu den niedrigen Deformationsraten hin deutlich abfallen. Um dieses Ergebnis auch mit Hilfe statistischer Nachweismethoden zu sichern, wurde für die Meßreihen 01 bis 09 ein Mittelwertvergleich mit studentisierten Extremwerten nach Student, Newman, Keuls und Duncan auf dem 5 % Niveau ($\alpha = 0{,}05$) durchgeführt. Dieser Test verifiziert mit Hilfe konstruierter Konfidenzintervalle, die aus den Parametern der Meßreihen errechnet werden, signifikante Differenzen unter den Mittelwerten der Meßreihen. (Vgl. auch B.3. Seite 70 ff.)

Die kritischen Differenzen $D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ für den jeweiligen, paarweisen Vergleich zwischen dem i-ten und j-ten Mittelwert $\bar{x}$ in der Rangfolge der Mittelwerte wurden nach den Formeln von Seite 70 ff. berechnet und sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Spannweite von $D_{krit.}$ (Intervalle) $i - j$	Anzahl der Einzelmessungen i	j	$D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ krit.
8	9	6	5,2195
7	9	9	4,5530
6	9	9	4,4198
5	9	9	4,2663
4	9	9	4,0802
3	9	9	3,8347
2	9	9	3,4867
1	9	9	2,9017
1	9	6	3,2442

Tab. 4 : Kritische Differenzen $D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ für den multiplen, paarweisen Mittelwertvergleich der Meßreihen 01 bis 09 auf dem 5 % Niveau. (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0{,}05$). Eine kritische Differenz $D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ gilt dabei für alle Vergleiche von Mittelwerten $\bar{x}$, bei denen diese in der Tabelle der Rangfolge der Mittelwerte (vgl. Tab. 5 Seite 76) um i - j Intervalle (Spannweiten) auseinanderliegen.

Die Mittelwerte $\bar{x}$ der Meßreihen 01 bis 09 wurden ihrer Größe nach geordnet (Vorbedingung des Tests) und tabellarisch nebeneinandergestellt:

Rang	Mittelwert $\bar{x}$ Nr. (Versuchsreihe)	Mittelwert $\left[kp \cdot 0{,}25\ cm^{-2}\right]$
1	$\bar{x}_4$	13,2333
2	$\bar{x}_2$	12,5722
3	$\bar{x}_3$	12,2389
4	$\bar{x}_5$	9,8278
5	$\bar{x}_1$	8,8056
6	$\bar{x}_6$	7,7500
7	$\bar{x}_7$	3,9944
8	$\bar{x}_8$	2,7667
9	$\bar{x}_9$	2,7333

Tab. 5 : Rangfolge der Mittelwerte $\bar{x}$ der Verbundfestigkeit der Meßreihen 01 bis 09 ($\bar{x}_1$ bis $\bar{x}_9$).

Die Ermittlung der kritischen Differenzen (siehe Tab. 4 Seite 75) diente zur statistischen Absicherung des Kurvenmaximums der Abb. 19 Seite 74.

Es ergaben sich folgende Abhängigkeiten:

1.) $\bar{x}_2 = \bar{x}_3 = \bar{x}_4 = \bar{x}_5$

Die Mittelwerte $\bar{x}_2$ bis $\bar{x}_5$ waren statistisch nicht signifikant unterschiedlich.

2.) $\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \bar{x}_3$

Die Mittelwerte $\bar{x}_1$ bis $\bar{x}_3$ waren statistisch nicht signifikant unterschiedlich.

3.) $\bar{x}_1 < \bar{x}_4$

Der Mittelwert $\bar{x}_1$ ist statistisch signifikant kleiner als der Mittelwert $\bar{x}_4$.

4.) $\bar{x}_4 > \bar{x}_6 \ldots\ldots \bar{x}_9$

Der Mittelwert $\bar{x}_4$ ist statistisch signifikant größer als die Mittelwerte $\bar{x}_6$ bis $\bar{x}_9$.

5.) $\bar{x}_5 = \bar{x}_6$

Die Mittelwerte $\bar{x}_5$ und $\bar{x}_6$ waren statistisch nicht signifikant unterschiedlich.

6.) $\bar{x}_5 > \bar{x}_7 \ldots\ldots \bar{x}_9$

Der Mittelwert $\bar{x}_5$ ist statistisch signifikant größer als die Mittelwerte $\bar{x}_7$ bis $\bar{x}_9$.

7.) $\bar{x}_6 > \bar{x}_7 \ldots\ldots \bar{x}_9$

Der Mittelwert $\bar{x}_6$ ist statistisch signifikant größer als die Mittelwerte $\bar{x}_7$ bis $\bar{x}_9$.

Damit ist dargelegt, daß das Kurvenmaximum der maximalen Verbundfestigkeiten bei den Deformationsraten $2{,}5 \cdot 10^2$ bis $10^3\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$ liegt.

1.2. Die Abhängigkeit der Bruchformen von der Deformationsrate

Bei den Meßreihen traten in Abhängigkeit von der jeweiligen Deformationsrate unterschiedliche Bruchformen am Verbundsystem auf:

1.) Der Kunststoff löste sich glatt von der Metallfläche. Es ließ sich in diesen Fällen beobachten, daß sich der Kunststoff beim Verstrecken um die Retentionsperlen regelrecht aufbog, ohne zu brechen oder auszureißen. Nach der Trennung zeigte der Kunststoff keinerlei Beschädigung, die Metallfläche präsentierte sich glatt wie vor dem Kleben. Diese Bruchform (duktile Trennung) zeigte sich überwiegend bei den niedrigen Deformationsraten.

2.) Der Kunststoff löste sich nicht vollständig von der Metallfläche, sondern brach überwiegend in sich in Höhe des größten Umfangs der Retentionsperlen. Einzelne Kunststoffteile blieben unter den Retentionsperlen hängen. Die Bruchfläche im Kunststoff war glatt und glänzend, was einen Hinweis auf einen Sprödbruch (Kohäsionsbruch) darstellt. Diese Bruchform ließ sich überwiegend bei hohen Deformationsraten beobachten.

Die Abbildung 20 Seite 79 gibt einen Überblick über die prozentuale Verteilung der jeweiligen Bruchformen bei den Meßreihen 01 bis 09 (bzw. bei den verschiedenen Deformationsraten).

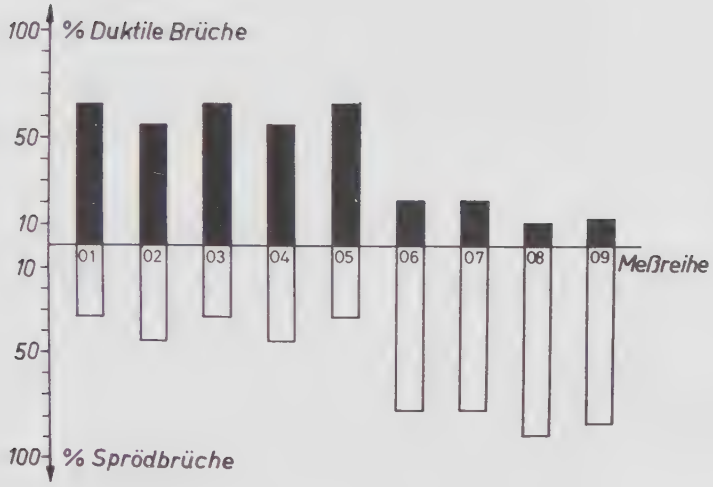


Abb. 20 : Prozentuale Verteilung der duktilen Brüche (schwarz) und der Sprödbrüche (weiß) bei den Meßreihen 01 bis 09. Ordinate: Zahl der duktilen Brüche bzw. Sprödbrüche in % . Abszisse: Meßreihen mit ansteigender Deformationsrate. Mit zunehmender Deformationsrate nimmt der Anteil der duktilen Bruchformen gegenüber den Sprödbrüchen deutlich ab.

Die zu den jeweiligen Meßreihen gehörigen Deformationsraten lassen sich der Tab. 3 Seite 73 entnehmen.

1.3. Interpretation der Bruchmechanismen

Um einen weiteren Aufschluß über die vorliegenden Bruchmechanismen zu erhalten, wurden die Einzelmeßkurven der Meßreihen ausgewertet. Die Abb. 26 - 34 im tabellarischen Anhang (Seite 112ff.) zeigen für jede Meßreihe eine Meßkurve, die als charakteristisch angesehen werden darf. Sie zeigen den Spannungsanstieg und -abfall an den Proben gegen die Zeit aufgezeichnet.

Es ist auffallend, daß die Kurven der Meßreihen 01 bis 04 (entsprechend Deformationsraten $10^2 < \frac{\varepsilon}{dt} < 10^3$ %·min^{-1}) keinen linearen Spannungsanstieg zeigen. Nach einem kurzen, nahezu linearen Anstieg flachen die Kurven zunächst ab, um dann schließlich wiederum fast linear bis zum Spannungsmaximum anzusteigen. Demgegenüber stehen die Meßkurven der Meßreihen 05 bis 09, die einen über den gesamten Bereich nahezu linearen Anstieg und Abfall aufweisen. Vergleicht man dies mit der Verteilung der verschiedenen auftretenden Bruchformen, so ergibt sich folgendes Bild:

1.) Bei den Versuchen mit niedrigen Deformationsraten durchlaufen die Proben zunächst einen Bereich, in dem lediglich der Kunststoff elastisch verformt wird. (1. lineare Phase der Kurve). Mit dem Erreichen der Elastizitäts- bzw. Fließgrenze beginnt der Kunststoff, sich im Bereich der Retentionen zu verformen und aufzubiegen. Das System gibt nach, und der Kunststoff hebt sich vom Metallgerüst ab, was sich durch den verminderten Spannungsanstieg ausdrückt. Erst wenn der Kunststoff über die größte Prominenz der Retentionsperlen gezogen wird, setzt der Kunststoff der Trennung einen erhöhten Widerstand entgegen, wobei die Zugspannung wiederum bis zum Maximum fast linear ansteigt. Die Abb. 21 Seite 81 soll die verschiedenen Phasen dieser duktilen Trennung erläutern (vgl. auch Abb. 26 - 29 Seite 121 ff.).

2.) Bei den Versuchen mit den höheren Deformationsraten ($\frac{\varepsilon}{dt} > 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ %·min^{-1}) findet sich eine zunehmende Tendenz zum Sprödbruch (bzw. zum Kohäsionsbruch). Die Meßkurven zeigen nicht mehr die typische Zwischenphase des verminderten Spannungsanstiegs mit dem duktilen Verhalten des Kunststoffs. Auch die glatten, glänzenden Bruchflächen, die beobachtet wurden, weisen eindeutig auf einen Kohäsionsbruch hin (vgl. Abb. 30 - 34 S. 123 ff).

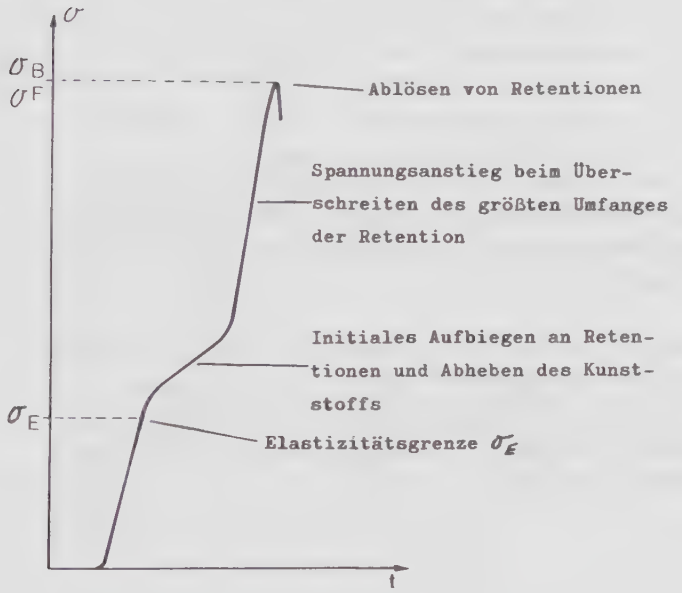


Abb. 32 : Phasen der Trennung beim duktilen Bruch an nicht sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen.
Kunststoff: Palaform^{R} - Neue Formel Kaltpolymerisat.
Deformationsrate: $\frac{\varepsilon}{dt} \leq 10^{-3}$ % min^{-1}.
Abszisse: Zeit der Deformation t
Ordinate: Spannungsanstieg σ an der Probe
σ_F, σ_B - Bruchspannung bzw. Zugfestigkeit

Es ergibt sich daher die Folgerung, daß bei hohen Deformationsraten nicht mehr die Haftung des Kunststoffes am Metall gemessen wird, sondern daß in diesem Bereich die Meßwerte ein Ausdruck der Sprödbrucheigenschaften des Kunststoffes selbst und der in zunehmendem Maße auftretenden, nicht mehr kompensierten inneren Spannungen darstellen.

Die Konsequenz daraus ist, daß beim Vergleich verschieden vorbereiteter Oberflächen und der angewendeten Haftvermittler nicht bei zu hohen Deformationsraten gemessen werden darf, um sicherzustellen, daß die Meßergebnisse nicht aufgrund zufällig auftretender Kohäsionsbrüche zustandekommen.

Für unsere weiteren Versuche wählten wir daher die Deformationsrate aus dem Bereich, in dem der Kunststoff durch sein duktiles Verhalten bzw. durch seine plastische Verformung die Meßergebnisse nicht allzu sehr verfälscht, in dem aber andererseits noch nicht vermehrt Sprödbrüche des Kunststoffes auftreten.

Dieser Bereich liegt für die vorliegende Versuchsanordnung bei $2{,}5 \cdot 10^2 \leq \frac{\varepsilon}{dt} \leq 10^3\ \% \cdot \mathrm{min}^{-1}$. (Vgl. auch Abb. 19 Seite 74). Bei den Versuchen der Gruppen B bis D wurde daher konstant mit einer Deformationsrate von $5 \cdot 10^2\ \% \cdot \mathrm{min}^{-1}$ weitergearbeitet.

2.) Gruppe B : Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall (Phantommetall) - Kunststoff von der Art des Kunststoffes (Heiß- oder Kaltpolymerisat) (Meßreihe 10)

Nach dem unter B.2.2. Seite 58 beschriebenen Verfahren fertigen wir 10 Proben analog zu denen der Gruppe A mit Palaferm^{R}- Neue Formel Heißpolymerisat an (Meßreihe 10) . Die Prüfkörper hatten eine Klebefläche von 25 mm^2, waren mit je 5 Retentionsperlen versehen und nicht sandgestrahlt. Je zwei Prüfkörper wurden mit Palaferm^{R}- Neue Formel Heißpolymerisat zu einer Probe verklebt. Die Proben wurden bei einer Deformationsrate von $5 \cdot 10^2$ % $\cdot$ min^{-1} auf ihre Zugfestigkeit untersucht.

Als Vergleich diente die Meßreihe 03, die unter sonst gleichen Bedingungen mit Palaferm^{R}- Neue Formel Kaltpolymerisat durchgeführt wurde. Die Gegenüberstellung der Meßergebnisse beider Reihen zeigt die Tab. 6. Die Einzelmeßwerte der Versuchsreihe 10 finden sich im tabellarischen Anhang auf Seite 112.

Meßreihe	Anzahl der Messungen	Deformationsrate $\varepsilon \cdot dt^{-1}$ [% $\cdot$ min^{-1}]	Mittelwert $\bar{x}$ der Zugfestigkeit [kp $\cdot$ 0,25 cm^{-2}]	Streuung des Mittelwertes [kp $\cdot$ 0,25 cm^{-2}]
10	10	$5 \cdot 10^2$	11,5560	$\pm$ 2,7484
03	9	$5 \cdot 10^2$	12,2389	$\pm$ 3,4020

Tab. 6 : Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall-(Phantommetall) - Kunststoff von der Art des Kunststoffes (Heiß- oder Kaltpolymerisat).
Meßreihe 10: Prüfkörper aus Phantommetall mit 5 Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Palaferm^{R}- Neue Formel Heißpolymerisat.
Meßreihe 03: Prüfkörper aus Phantommetall mit 5 Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Palaferm^{R}- Neue Formel Kaltpolymerisat

Der Vergleich der beiden Meßreihen erfolgte mit dem Student - t - Test, die Überprüfung der Varianzen auf Gleichheit mit Hilfe des F - Tests :

1.) F-Test:

$\bar{x}_{03} = 12{,}2389 \quad s^2_{03} = 11{,}5736 \quad n_{09} = 9$ *

$\bar{x}_{10} = 11{,}5560 \quad s^2_{10} = 7{,}5537 \quad n_{10} = 10$ *

$\hat{F} = 1{,}5322 < 6{,}09 = F_{\text{tab. } 8,\ 9,\ 0{,}01}$

Die Varianzen sind auf dem 1 % Niveau gleich.

2.) T-Test:

$\hat{t} = 0{,}4836 < 2{,}110 = t_{\text{tab. } 17,\ 0{,}05}$

Zwischen Palaferm^R-Neue Formel Heiß- und Kaltpolymerisat besteht <u>kein</u> signifikanter Unterschied in der Haftfestigkeit. Die bei der Meßreihe 10 auftretenden Bruchformen (Palaferm^R-Heißpolymerisat) entsprachen denen der Versuchsreihe 03 (Palaferm^R-Kaltpolymerisat).

---

* n = Anzahl der Einzelmeßwerte

s^2 = Varianz = Quadrat der Streuung

3.) Gruppe C : Der Einfluß des Metalls sowie unterschiedlicher Oberflächenbeschichtungen des Metalls auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff und auf die Bruchmechanismen (Meßreihen 11 - 16)

Wie unter B.2.2. Seite 59 ff. beschrieben, wurden je 3 Versuchsreihen mit Prüfkörpern aus Phantommetall und Degulor M bei unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen durchgeführt. Die Prüfkörper hatten eine Klebefläche von 25 mm^2, waren mit je 5 Retentionsperlen versehen und sandgestrahlt. Jeweils 2 der Prüfkörper wurden nach der in Tabelle 7 aufgeführten Oberflächenbehandlung mit Palaferm^R- Neue Formel Kaltpolymerisat zu einer Probe verbunden. Die Proben wurden bei einer Deformationsrate von $5{,}0 \cdot 10^2$ % $\cdot$ min^{-1} auf ihre Zugfestigkeit untersucht.

3.1.) Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff von der Art des Metalls (Phantommetall- oder Degulor M) und von der Oberflächenbeschichtung

Meßreihe	Metall	Oberflächenvorbehandlung
11	Phantom	sandgestrahlt
12	Degulor M	sandgestrahlt
13	Phantom	sandgestrahlt + Palaf.N.F. * Opaker
14	Degulor M	sandgestrahlt + Palaf.N.F. * Opaker
15	Phantom	sandgestrahlt + Nuva-Seal^R
16	Degulor M	sandgestrahlt + Nuva-Seal^R

Tab. 7 : Übersicht über die Meßreihen 11 bis 16 zur Untersuchung des Einflusses der Art des Metalls sowie unterschiedlicher Oberflächenbeschichtungen der Prüfkörper vor dem Kleben mit Palaferm^R- Neue Formel Kaltpolymerisat auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff und auf die Bruchmechanismen.

---

* Palaf.N.F. Opaker = Palaferm^R- Neue Formel Opaker

Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse der Versuchsreihen 11 bis 16 (Mittelwerte $\bar{x}$ der Zugfestigkeit und Streuungen der Mittelwerte) gibt die Tabelle 8. Die Einzelmeßwerte der Versuchsreihen 11 bis 16 sind dem tabellarischen Anhang, S. 112 ff. zu entnehmen.

Meßreihe	Art des Metalls und der Oberflächenbeschichtung	Mittelwert $\bar{x}$ der Zugfestigkeit $[kp \cdot 0{,}25cm^{-2}]$	Streuung des Mittelwertes s $[kp \cdot 0{,}25cm^{-2}]$
11	Phantommetall sandgestrahlt	32,04	$\pm$ 3,9646
12	Degulor M sandgestrahlt	27,84	$\pm$ 2,2345
13	Phantommetall sandgestrahlt Palaf.^{R}Opaker	27,62	$\pm$ 2,8578
14	Degulor M sandgestrahlt Palaf.^{R}Opaker	33,78	$\pm$ 2,1170
15	Phantommetall sandgestrahlt Nuva-Seal^{R}	19,64	$\pm$ 2,9228
16	Degulor M sandgestrahlt Nuva-Seal^{R}	16,04	$\pm$ 1,1845

Tab. 8 : Die Abhängigkeit der Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff von der Art des Metalls (Phantommetall oder Degulor M) und von der Oberflächenbeschichtung. Prüfkörper 25 mm^2, mit 5 Retentionsperlen, sandgestrahlt. Kunststoff: Palaferm^{R} Neue Formel Kaltpolymerisat, Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^{2}$ % $\cdot$ min^{-1}. (Mittelwert $\bar{x}$ der Zugfestigkeit aus je 5 Einzelmessungen).

Die Mittelwerte $\bar{x}$ der Zugfestigkeit und die Streuungen der Mittelwerte der Versuchsreihen 11 bis 16 zeigt als Balkendiagramm die Abb. 22 S. 87.

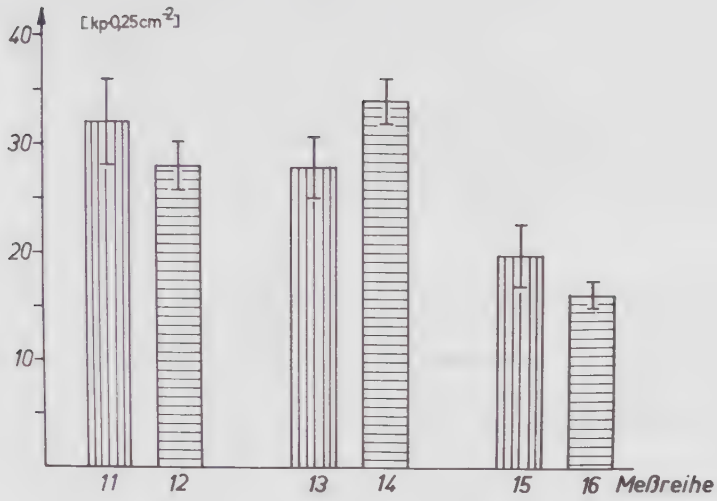


Abb. 22 : Mittelwerte $\bar{x}$ der Zugfestigkeit (Ordinate)in $kp \cdot 0{,}25\ cm^{-2}$ und die zugehörigen Streuungen der Meßreihen 11 bis 16. Prüfkörper 25 mm^2, mit 5 Retentionsperlen, sandgestrahlt. Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^2\ \% \cdot min^{-1}$. Kunststoff: Palaferm^R Neue Formel Kaltpolymerisat.

Meßreihe 11 : Phantom, sandgestrahlt
Meßreihe 12 : Degulor M, sandgestrahlt
Meßreihe 13 : Phantom, sandgestrahlt, Palaf.^{R} Opaker
Meßreihe 14 : Degulor M, sandgestrahlt, Palaf.^{R} Opaker
Meßreihe 15 : Phantom, sandgestrahlt, Nuva-Seal^R
Meßreihe 16 : Degulor M, sandgestrahlt, Nuva-Seal^R

Die statistische Auswertung der Meßreihen der Gruppe C (Meßreihen 11 bis 16) erfolgte mit Hilfe des Mittelwertvergleichs mit studentisierten Extremwerten (nach Student, Newman, Keuls und Duncan) auf dem 5 % Niveau (Irrtumswahrscheinlichkeit α = 0,05). Dieser Test, bei dem aus den Parametern der Meßreihen Konfidenzintervalle konstruiert werden, zeigt signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten der untersuchten Meßreihen auf (vgl. auch B.3. Seite 70 ff.)

Die kritischen Differenzen $D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ für den jeweiligen, paarweisen Vergleich zwischen dem i-ten und j-ten Mittelwert $\bar{x}$ in der Rangfolge der Mittelwerte wurden nach den Formeln von Seite 70 ff. berechnet und sind in der nachfolgenden Tabelle 9 wiedergegeben.

Spannweite von $D_{krit.}$ (Intervalle) i - j	Anzahl der Einzelmessungen i - j		$D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ krit.
5	5	5	5,1050
4	5	5	4,8597
3	5	5	4,5326
2	5	5	4,1004
1	5	5	3,3843

Tab. 9 : Kritische Differenzen $D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ für den multiplen, paarweisen Mittelwertvergleich der Meßreihen 11 bis 16 auf dem 5 % Niveau. (Irrtumswahrscheinlichkeit α = 0,05). Eine kritische Differenz $D_{\bar{x}_i - \bar{x}_j}$ gilt dabei für alle Vergleiche von Mittelwerten $\bar{x}$, bei denen diese in der Tabelle der Rangfolge der Mittelwerte (vgl. Tab. 10 S. 89) um i - j Intervalle (Spannweiten) auseinanderliegen.

Die Mittelwerte $\bar{x}$ der Zugfestigkeit der Meßreihen 11 bis 16 wurden ihrer Größe nach geordnet und tabellarisch zusammengestellt: (Tabelle 10)

Rang	Mittelwert Nr. (Versuchsreihe)	Mittelwert $[kp \cdot 0{,}25\ cm^{-2}]$
1	$\bar{x}_{14}$	33,78
2	$\bar{x}_{11}$	32,04
3	$\bar{x}_{12}$	27,84
4	$\bar{x}_{13}$	27,62
5	$\bar{x}_{15}$	19,64
6	$\bar{x}_{16}$	16,04

Tab. 10 : Rangfolge der Mittelwerte $\bar{x}$ der Verbundfestigkeit der Meßreihen 11 bis 16 ($\bar{x}_{11}$ bis $\bar{x}_{16}$).

Aufgrund der kritischen Differenzen aus Tabelle 9 und der Rangfolge der Mittelwerte $\bar{x}$ ergeben sich bei den Meßreihen 11 bis 16 folgende statistisch signifikante Unterschiede bzw. Aussagen:

3.1.1. Der Einfluß des Metalls auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff

a.) $\bar{x}_{11} > \bar{x}_{12}$

Bei sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen ohne Beschichtung war der Mittelwert der Verbundfestigkeit an Phantommetall statistisch signifikant höher.

b.) $\bar{x}_{13} < \bar{x}_{14}$

Bei sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker - Beschichtung war der Mittelwert der Verbundfestigkeit an Degulor M statistisch signifikant höher.

c.) $\bar{x}_{15} > \bar{x}_{16}$

Bei sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen mit Nuva-Seal^{R}-Beschichtung war der Mittelwert der Verbundfestigkeit an Phantommetall statistisch signifikant höher.

Eine Aussage, daß ein grundsätzlicher Unterschied der Verbundfestigkeit bei verschiedenen Oberflächenbeschichtungen zwischen Phantommetall und Degulor M besteht, ist somit nicht möglich. Prüfkörper aus Phantommetall sind daher nicht verwertbar, wenn Aufschluß über die Verbundfestigkeit zwischen Kunststoff und der in der Praxis verwendeten Edelmetalllegierung erwünscht ist. Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint es sinnvoll, Untersuchungen über Zwischenklebungen am Verbundsystem Metall-Kunststoff unter Verwendung sogenannter Haftvermittler auch an dem in der Praxis verwendeten Edelmetall durchzuführen, da offensichtlich Messungen der Verbundfestigkeit an Phantommetall nicht ohne weiteres auf dentale Edelmetalllegierungen übertragbar sind.

3.1.2. Der Einfluß der Oberflächenbeschichtung auf die Verbundfestigkeit Metall-Kunststoff

a.) $\bar{x}_{11} > \bar{x}_{13} > \bar{x}_{15}$

An sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen aus Phantommetall setzen sowohl der Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker als auch Nuva-Seal die Verbundfestigkeit herab. Der Unterschied zwischen den einzelnen Gruppen ist jeweils statistisch signifikant.

b.) $\bar{x}_{12} < \bar{x}_{14}$

An sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen aus Degulor M führt der Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker zu einer statistisch signifikanten Verbesserung der Verbundfestigkeit

c.) $\bar{x}_{12} > \bar{x}_{16}$

$\bar{x}_{14} > \bar{x}_{16}$

An sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen aus Degulor M setzt Nuva-Seal die Verbundfestigkeit sowohl gegenüber unbeschichteten als auch gegenüber mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker beschichteten Proben statistisch signifikant herab.

Die Untersuchungen zeigen eindeutig, daß Nuva-Seal die Verbundfestigkeit zwischen Kaltpolymerisat und Metall nicht etwa verbessert, sondern statistisch signifikant herabsetzt.

3.2. Der Einfluß der Art des Metalls sowie der Oberflächenbeschichtung auf die Bruchmechanismen

Auch bei den Meßreihen der Gruppe C (Meßreihen 11 bis 16) konnten stark unterschiedliche Bruchformen an den Proben nach ihrer Trennung beobachtet werden:

1.) Bei den Proben der Meßreihe 11 (Phantommetall) und 12 (Degulor M), deren Oberflächen lediglich sandgestrahlt waren, trat keine reine Ablösung des Kunststoffes an der Grenzfläche mehr auf, wie es bei den nicht sandgestrahlten Proben der Gruppe A (z.B. Meßreihe 03, vgl. S. 78) der Fall gewesen war. Der Kunststoff brach fast ausschließlich in Höhe der größten Prominenz der Retentionsperlen, wobei ein Teil von ihm an der Metallfläche bzw. unter den Retentionsperlen hängenblieb. Dies ließ sich an Phantommetall wie an Degulor M gleichermaßen beobachten. Das typische Bruchbild einer solchen Probe der Meßreihen 11 und 12 zeigt die Abb. 23.

Abb. 23: Typisches Bruchbild der Proben der Meßreihen 11 bzw. 12 (Phantommetall bzw. Degulor M, Klebefläche 25 mm^2, 5 Retentionsperlen, sandgestrahlt. Kunststoff Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat). Reste des Kunststoffes blieben nach der Trennung auf der sandgestrahlten Oberfläche unter den Retentionsperlen hängen. Der Bruch erfolgte überwiegend in Höhe der größten Prominenz der Retentionsperlen.

2.) Bei den Proben der Meßreihen 13 (Phantommetall) und 14 (Degulor M), die sandgestrahlt und mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker beschichtet worden waren, traten uneinheitliche Bruchbilder auf. Während bei den Phantommetallprüfkörpern der Opaker vom Metall getrennt wurde und mit dem Kunststoff verbunden blieb, trat bei den Prüfkörpern aus Degulor M in der Regel ein Kohäsionsbruch zwischen Opaker und Kunststoff auf, wobei der Opaker größtenteils am Metall fest haften blieb.

3.) Bei den Proben der Meßreihen 15 (Phantommetall) und 16 (Degulor M), die sandgestrahlt und mit Nuva-Seal beschichtet worden waren, traten wiederum einheitliche Bruchbilder auf. Die getrennten Metallprüfkörper zeigten dieselbe glänzende Oberfläche wie nach der Beschichtung mit Nuva-Seal bzw. wie vor dem Verkleben der Proben mit Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat. Die Trennfläche am Palaferm war glatt und ohne Spannungsrisse oder Brüche. Dies beweist, daß die Trennung an der Grenzfläche zwischen Nuva-Seal und Palaferm stattgefunden hat.

Einen weiteren Anhaltspunkt, daß hier der gleiche duktile Bruchmechanismus mit einem Aufbiegen an den Retentionen zugrundegelegen hat wie z.B. bei der Meßreihe 03 der Gruppe A (Prüfkörper mit Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, gleiche Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt} = 5{,}0 \cdot 10^{2}\ \% \cdot \mathrm{min}^{-1}$), liefert die Meßkurve der Abb. 35 (siehe tabellarischer Anhang S. 126), die als typisch der Meßreihe 16 entnommen ist. Es zeigt sich der gleiche charakteristische Kurvenverlauf mit einem abgeflachten Mittelbereich wie in den Meßkurven der Meßreihen 01 bis 04 (vgl. hierzu Abb. 26 - 29 im tabellarischen Anhang S. 121 - 123), bei denen wir überwiegend einen duktilen Bruch mit Aufbiegen des Kunststoffes an den Retentionen festgestellt hatten.

Anhang zu Gruppe C : Der Einfluß des Sandstrahlens der Metallprüfkörper auf die Verbundfestigkeit Metall/Kunststoff

Ein Vergleich der Meßreihen 03 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Kunststoff: Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) und 11 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff: Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) sollte verdeutlichen, welchen Einfluß das Sandstrahlen der Metallprüfkörper auf die Verbundfestigkeit hat. Die Tab. 11 gibt eine Gegenüberstellung der Meßergebnisse der beiden Meßreihen. Die Einzelmeßwerte finden sich im tabellarischen Anhang auf Seite 113 (Meßreihe 03) bzw. Seite 117 (Meßreihe 11).

Meßreihe	Anzahl der Messungen	Deformationsrate $\varepsilon \cdot dt^{-1}$ [% · min^{-1}]	Mittelwert $\bar{x}$ der Zugfestigkeit [kp · 0,25 cm^{-2}]	Streuung des Mittelwertes s [kp · 0,25cm^{-2}]
11	5	$5 \cdot 10^{2}$	32,04	± 3,9646
03	9	$5 \cdot 10^{2}$	12,2389	± 3,4020

Tab. 11 : Der Einfluß des Sandstrahlens der Metallprüfkörper auf die Verbundfestigkeit Metall/Kunststoff.
Meßreihe 11: Prüfkörper aus Phantommetall mit 5 Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat.
Meßreihe 03: Prüfkörper aus Phantommetall mit 5 Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat.

Der Vergleich der beiden Meßreihen auf signifikante Unterschiede erfolgte mit Hilfe des Student-t-Tests, die Überprüfung der Varianzen auf Gleichheit mit Hilfe des F-Tests.

1.) F-Test:

$\bar{x}_{11} = 32{,}04 \quad s^2_{11} = 15{,}7181 \quad n_{11} = 5$ *

$\bar{x}_{03} = 12{,}2389 \quad s^2_{03} = 11{,}5736 \quad n_{03} = 9$ *

$\hat{F} = 1{,}3581 < 8{,}81 = F_{\text{tab. } 4,\ 8,\ 0{,}01}$

Die Varianzen sind auf dem 1 % Niveau gleich.

2.) T-Test:

$\hat{t} = 8{,}9873 > 2{,}179 = t_{\text{tab. } 12,\ 0{,}05}$

Durch das Sandstrahlen ergibt sich also eine signifikante Verbesserung der Haftfestigkeit an der Metallfläche.

---

* n = Anzahl der Einzelmeßwerte

s^2 = Varianz = Quadrat der Streuung

4.) Gruppe D : Der Einfluß der Retentionsperlen auf die Verbundfestigkeit Metall/Kunststoff und auf den Bruchmechanismus (Meßreihe 17)

Nach dem unter B.2.2. Seite 61 beschriebenen Verfahren wurden 10 Proben mit Prüfkörpern ohne Retentionsperlen hergestellt. Die Prüfkörper hatten eine Klebefläche von 25 mm^2 und waren sandgestrahlt. Je 2 der Prüfkörper wurden mit Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat zu einer Probe verbunden. Die Proben wurden bei einer Deformationsrate von $5 \cdot 10^2 \% \cdot min^{-1}$ auf ihre Zugfestigkeit untersucht.

Als Vergleichsbasis diente die Meßreihe 11, die unter sonst gleichen Bedingungen, ebenfalls mit Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat, an sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen durchgeführt wurde. Die Gegenüberstellung der Meßergebnisse beider Versuchsreihen gibt die Tabelle 12. Die Einzelmeßergebnisse der Versuchsreihe 17 finden sich im tabellarischen Anhang auf Seite 120.

Meßreihe	Anzahl der Messungen	Deformationsrate $\cdot dt^{-1}$ $\% \cdot min^{-1}$	Mittelwert $\bar{x}$ der Zugfestigkeit $kp \cdot 0{,}25cm^{-2}$	Streuung des Mittelwertes s $kp \cdot 0{,}25cm^{-2}$
17	14	$5 \cdot 10^2$	40,4857	$\pm$ 3,9225
11	5	$5 \cdot 10^2$	32,04	$\pm$ 3,9646

Tab. 12 : Der Einfluß der Retentionsperlen auf die Verbundfestigkeit Metall/Kunststoff und den Bruchmechanismus.
Meßreihe 17: Prüfkörper ohne Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat.
Meßreihe 11: Prüfkörper mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat.

Die statistische Gegenüberstellung der beiden Meßreihen erfolgte mit dem Student-t-Test, die Überprüfung der Varianzen auf Gleichheit mit Hilfe des F-Fests:

1.) F-Test:

$\bar{x}_{11} = 32{,}04 \qquad s^2_{11} = 15{,}7181 \qquad n_{11} = 5$ *

$\bar{x}_{17} = 40{,}48 \qquad s^2_{17} = 15{,}3680 \qquad n_{17} = 14$ *

$\hat{F} = 1{,}0216 < 6{,}23 = F_{\text{tab. } 4,\ 13,\ 0{,}01}$

Die Varianzen sind auf dem 1 % Niveau gleich.

2.) T-Test:

$\hat{t} = 4{,}1224 > 2{,}110 = t_{\text{tab. } 17,\ 0{,}05}$

Bei den Proben ohne Retentionsperlen (Meßreihe 17) lag die Zugfestigkeit signifikant höher als bei den vergleichbaren Proben mit Retentionsperlen (Meßreihe 17).

Ein typisches Beispiel für die Bruchformen bei den Proben der Meßreihe 17 (Prüfkörper ohne Retentionsperlen) zeigt die Abb. 24 S. 98.

---

* n = Anzahl der Einzelmeßwerte
s^2 = Varianz = Quadrat der Streuung

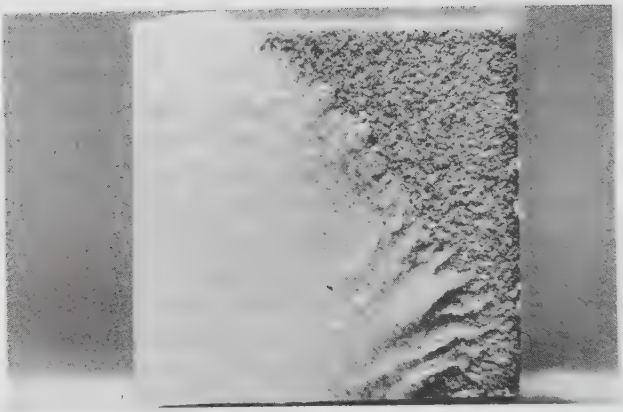


Abb. 24 : Typisches Bruchbild der Proben der Meßreihe 17. (Prüfkörper aus Phantommetall, ohne Retentionsperlen, sandgestrahlt. Kunststoff: Palaferm^{R} -Neue Formel Kaltpolymerisat.) Die Bruchfläche liegt zu ca. 60 - 70 % im Kunststoff selbst (im Bild links als helle Struktur), und nur ca. 30 - 40 % wurde der Kunststoff von der sandgestrahlten Metallfläche (im Bild rechts, als dunkle Struktur) getrennt. Im Gegensatz hierzu lag bei den Proben der Meßreihe 11 (Phantommetallprüfkörper mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) die Bruchfläche in Höhe der größten Prominenz der Retentionsperlen.
(vgl. hierzu die Abb. 23 Seite 92).

D. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsgruppen sollen hier noch einmal im Zusammenhang besprochen werden:

In den Versuchen der Gruppe A (Meßreihe 01 bis 09, Prüfkörper aus Phantommetall mit Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) wurde untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen der Deformationsrate * und der Verbundfestigkeit bei der Zugfestigkeitsprüfung besteht. Wir fanden, daß sowohl zu den niedrigen wie zu den hohen Deformationsraten hin ein signifikanter Abfall der Verbundfestigkeit bestand. Die Analyse der Bruchmechanismen anhand der Spannungs-Zeit- bzw. Dehnungs-Diagramme und die Untersuchung der Bruchflächen ergab, daß zwei verschiedene Bruchmechanismen auftraten:

1.) Bei den niedrigen Deformationsraten ($\frac{\varepsilon}{dt} < 5 \cdot 10^{2}\% \cdot min^{-1}$) erfolgte eine duktile, d.h. plastische Loslösung des Kunststoffes aus seinen mechanischen Verankerungen (Retentionsperlen), wobei ein Ansteigen der zur Trennung erforderlichen Spannung (Kraft) mit der Deformationsrate zu beobachten war.

2.) Bei höheren Deformationsraten ($\frac{\varepsilon}{dt} > 10^{3}\% \cdot min^{-1}$) traten vermehrt Sprödbrüche in Höhe des größten Umfangs der Retentionsperlen auf. Gleichzeitig nahm die Zugfestigkeit des Verbundsystems ab, die Spannungs-Dehnungs-Kurven zeigten kein duktiles Verhalten des Kunststoffes mehr.

Schwarz, H. und Schlegel, H. (52) konnten ebenfalls, allerdings an Überlapptverbindungen, zeigen, daß Klebstoff- bzw. Kunststoffprüfungen mit zu niedrigen Deformationsraten ein zu starkes Fließen im Kunststoff ermöglichen, wobei verminderte Werte für die Zugfestigkeit gemessen wurden.

---

* Zur Definition der Deformationsrate:
Vgl. Fußnote Seite 57.

Nach ihren Angaben fallen unterhalb einer Deformationsrate von etwa $10^2\% \cdot min^{-1}$ die Werte für die Verbundfestigkeit deutlich ab. Sie ziehen daraus den Schluß, daß für Prüfungen am Verbundsystem Metall/Kunststoff keine zu niedrigen Deformationsraten zu verwenden seien. Dies deckt sich vollständig mit unseren Ergebnissen, die ebenfalls einen Abfall der Zugfestigkeitswerte bei einer Deformationsrate $\frac{\varepsilon}{dt} < 5 \cdot 10^2\% \cdot min^{-1}$ signifikant herausstellen. (Vergleich der Meßreihen 01 und 04, siehe Seite 76).

Andererseits konnte Samuels, R.J. (44) an Polypropylen-Filmen feststellen, daß mit zunehmender Deformationsrate eine Versprödung des Kunststoffes auftritt und damit seine Kohäsionsfestigkeit deutlich abnimmt. Dies gilt nach seiner Untersuchung besonders für Kunststoffe, die einen niedrigen initialen Ordnungszustand aufweisen, wie es auch bei den von uns verwendeten Materialien und Verarbeitungsmethoden der Fall ist. Nur gezogene oder sonstwie unter Spannung vorbehandelte Kunststoffe weisen, wie beispielsweise gezogene Fasern, einen bereits initial höheren Ordnungszustand auf.

Wir fanden in unseren Versuchen die Ergebnisse von Samuels, R.J. (44) bestätigt. Auch an den von uns verwendeten Prüfkörpern mit Retentionsperlen sank mit zunehmender Deformationsrate die Verbundfestigkeit deutlich ab, wobei ein Übergang zu gehäuft auftretenden Sprödbrüchen erkennbar wurde.

Wie auch DeBruyne, N.A. und Houwink, R. (4) bemerken, findet bei höheren Deformationsraten $\frac{\varepsilon}{dt} > 10^3\% \cdot min^{-1}$) im Kunststoff kein inneres Fließen mehr statt. Wir fanden dies bei der Untersuchung der verschiedenen Bruchbilder, besonders bei den Meßreihen 05 bis 09, bestätigt, bei denen überwiegend ein sprödes Aufsplittern des Kunststoffes an den Retentionen beobachtet wurde.

Da das Material nie völlig homogen ist, wird ein Teil des Kunststoffes bei schnell auftretenden Deformationen mehr

belastet und gespannt als die übrigen Bereiche. Diese ungleichmäßige Verteilung innerer Spannungen beim Auftreffen plötzlicher Beanspruchung initiiert den Bruchmechanismus. Das entspricht auch der Aussage von Samuels, R.J. (44), daß immer von einem Nebeneinander von Fließvorgängen und Initialbrüchen bei der Deformierung bzw. Zerstörung von Hochpolymeren ausgegangen werden kann.

Auch Zorll, U. (78) weist darauf hin, daß Initialbrüche in der Regel an bestimmten Strukturmerkmalen der Grenzfläche ausgelöst werden. Für unseren Fall, wo Prüfkörper mit Retentionsperlen verwendet wurden, bedeutet das, daß diese selbst als Inhomogenitäten im Kunststoff wirken und aufgrund ihrer Kerbwirkung ungleiche Spannungsverteilung und damit vorzeitig auftretende Sprödbrüche bewirken können. Besonders deutlich wird dies, wenn wir die Bruchbilder und die Zugfestigkeitswerte der Meßreihen 11 (Prüfkörper aus Phantommetall mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) und 17 (Prüfkörper aus Phantommetall ohne Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) gegenüberstellen.

Bei den Prüfkörpern ohne Retentionsperlen (Meßreihe 17) lagen die Werte der Zugfestigkeit erstaunlicherweise signifikant höher als bei den vergleichbaren Proben mit Retentionsperlen (Meßreihe 11). Ohne die Retentionsperlen begann der Bruch eindeutig an der Grenzfläche Metall - Kunststoff durch ein Ablösen an der Klebefläche, setzte sich dann aber in zunehmendem Maße infolge innerer Spannungen als Kohäsionsbruch im Kunststoff fort.

Bei den entsprechenden Proben mit Retentionsperlen fand ein überwiegender Kohäsionsbruch in Höhe des größten Umfanges der Retention statt. Daraus ist zu schließen, daß die Retentionen den Querschnitt des Kunststoffes vermindern und ihn dadurch eindeutig schwächen. (Vgl. Abb. 23 und 24, Seite 92 bzw. 98).

Das aber andererseits auf mechanische Retentionselemente nicht völlig verzichtet werden kann, zeigen wiederum Untersuchungen von Kronen, A. (21), die nachwies , daß Kunststoffverblendungen ohne mechanische Verankerungsbehelfe sich von glatten Metallflächen vor allem unter Feuchtigkeitseinwirkung bereits nach kurzer Zeit selbsttätig lösen.

Den signifikant positiven Einfluß des Sandstrahlens auf die Verbundfestigkeit zeigt der Vergleich der Meßreihen 03 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) und 11 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat). Die Zugfestigkeitswerte stiegen nach der Vorbehandlung durch Sandstrahlen auf nahezu den dreifachen Wert. (Vgl. Tab. 11 S. 94.) Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Peukert, H. und Schwarz, O. (32) sowie von Schlegel, H. (46), die anhand von Beispielen industrieller Klebungen die erhebliche Bedeutung der Oberflächenvergrößerung bzw. -homogenisierung unterstreichen.

Wir konnten darüberhinaus feststellen, daß bei den beiden letztgenannten Versuchsreihen unterschiedliche Bruchbilder auftraten:

1.) Bei den nicht sandgestrahlten Prüfkörpern der Versuchsreihe 03 trat eine glatte, duktile Trennung des Kunststoffes von der Grenzfläche bzw. von den Retentionen auf, wobei relativ niedrige Werte der Verbundfestigkeit gemessen wurden.

2.) Bei den Proben der Meßreihe 11, die sandgestrahlt wurden, traten partiell spröde Kohäsionsbrüche auf, obwohl bei der gleichen Deformationsrate verstreckt wurde (vgl. Abb. 23 Seite 92). Größere Anteile von Kunststoff blieben dabei fest an der Metallfläche haften. Gleichzeitig wurden die höheren Zugfestigkeitswerte gemessen.

Dies legt den Schluß nahe, daß bei den nicht sandgestrahlten Prüfkörpern die Haftung im Sinne der Adhäsion aufgrund der geringeren wahren und auch wirksamen Oberfläche nur minimal ist und die gemessene Zugfestigkeit allein Ausdruck der mechanischen Verankerung ist. Das Sandstrahlen bewirkt dagegen eine erhebliche Oberflächenvergrößerung und damit eine Steigerung der Adhäsion an der Grenzfläche. Dies steht auch in Einklang mit den Ergebnissen von Kronen, A. (21), Schlegel, H. (46) und Peukert, H. und Schwarz, O. (32).

Es sind also jeweils zwei Komponenten der Haftung zu berücksichtigen: Die mechanische Verankerung (oder mechanische Adhäsion) und die Adhäsion an der Grenzfläche (die sogenannte spezifische Adhäsion (Schwarz, H. und Schlegel, H. (52)). Unterstrichen wird dieses Ergebnis von den verschiedenen Bruchmechanismen, die wir beobachten konnten.

Der Bruchmechanismus bei den Proben der Meßreihe 11 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) ist daher so zu verstehen, daß bei Zugbelastung ein Abheben des Kunststoffes von der Grenzfläche und ein Aufbiegen an den Retentionsperlen aufgrund der verbesserten Adhäsion des Kunststoffes an der sandgestrahlten Metallfläche nicht mehr eintritt. Bei den Proben der Meßreihe 11 findet also der Kraftanstieg im Kunststoff zunächst im elastischen und dann im plastischen Bereich statt, bis es infolge der Kerbwirkung der Retentionen und der inneren Spannungen zum Kohäsionsbruch im Kunststoff kommt.

Legt man nun die typische Spannungs-Dehnungs-Kurve der Polymere nach Samuels, R.J. (44) zugrunde (vgl. hierzu auch die Abb. 6 Seite 33), und nimmt als Basismaßstab die von Peukert, H. (31) angegebenen Werte für die Zugfestigkeit der Polyacrylate an, die in der Größenordnung zwischen 500 und 1000 $kp \cdot cm^{-2}$ liegen, so ergibt sich im Zusammenhang mit den von uns am Verbundsystem Metall - Kunststoff

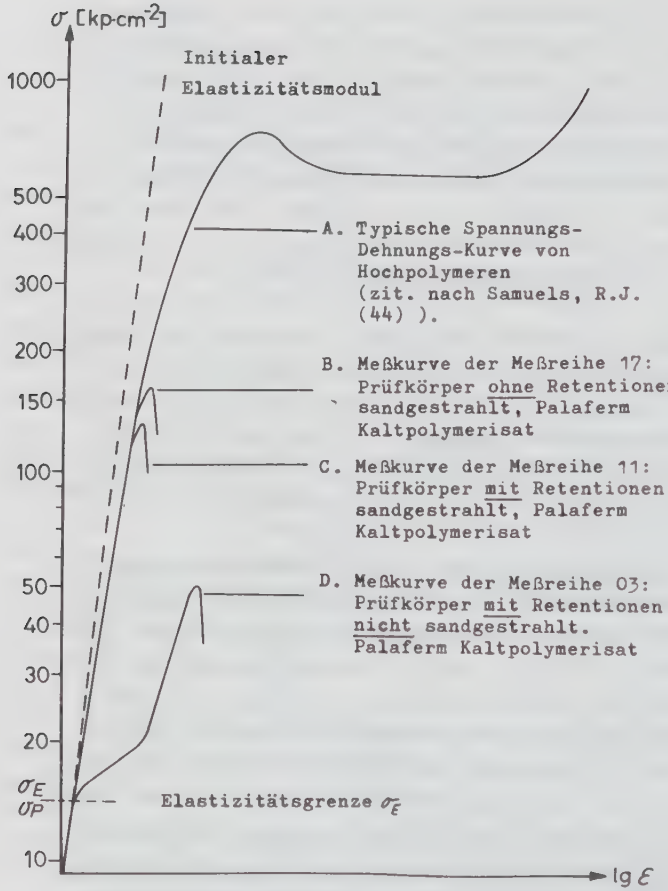


Abb. 25: Qualitative Beziehung zwischen der Deformation $\varepsilon = \frac{dl}{l_o}$ (Abszisse) und der Zugfestigkeit bzw. dem Spannungsanstieg σ (Ordinate) an Hochpolymeren (Kurve A zit. nach Samuels, R.J. (44)) und an den von uns untersuchten Metall-Kunststoff-Verbundsystemen (Kurven B, C, D), bei denen die Eigenzugfestigkeit der Acrylate bei weitem nicht erreicht wurde. Ursachen hierfür sind u.a. die Kerbwirkung der Retentionen und die unterschiedliche Querkontraktion von Metall und Kunststoff unter Zugbelastung.

ermittelten Zugfestigkeitswerten bzw. Spannungs - Dehnungs - Kurven bei mittleren Deformationsraten (ca. $5 \cdot 10^2 \% \cdot min^{-1}$) der (qualitative) Zusammenhang der Abb. 25 S. 104.

Es zeigt sich deutlich, daß an dem von uns untersuchten Verbundsystem die Eigenfestigkeit der Acrylate bei weitem nicht erreicht wird, obwohl zum großen Teil, besonders bei den Meßreihen 11 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat) und 17 (Prüfkörper aus Phantommetall, ohne Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat) Kohäsionsbrüche beobachtet worden waren.

Eine der wesentlichen Ursachen dafür ist die unter der Zugbelastung unterschiedliche Querkontraktion von Metall und Kunststoff, was auch Schwarz, H. und Schlegel, H. (52) beschreiben. Außerdem weist Zorll, U. (78) darauf hin, daß auch beim Zugversuch immer mit einer partiellen Schälwirkung an den Grenzflächen zu rechnen sei. Durch die Kombination dieser beiden Phänomene kommt es an der Klebefläche zu Tangentialspannungen, wie dies auch unsere Versuchsreihe 17 verdeutlicht, wo gleichzeitig Kohäsions- und Adhäsionsbrüche auftraten (vgl. hierzu auch Abb. 24 Seite 98).

An nicht sandgestrahlten Prüfkörpern mit Retentionsperlen ergaben sich hinsichtlich der Verwendung von Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat (Meßreihe 03) und Palaferm^R-Neue Formel Heißpolymerisat (Meßreihe 10) keine signifikanten Unterschiede. In beiden Fällen war die Verbundfestigkeit gleichermaßen verhältnismäßig gering. Wie auch Kronen, A. (21) feststellen konnte, zeigen beide Materialien an glatten Metallflächen nur minimale Adhäsion. Die gemessenen Zugfestigkeitswerte unserer Versuchsreihen 03 und 10 dürfen daher als Ausdruck der rein mechanischen Verankerung an den Retentionsperlen interpretiert werden. Kronen, A. (21) konnte ebenfalls zeigen, daß Palaferm^R-Neue Formel Heiß-

und Kaltpolymerisat nahezu die gleichen mechanischen (Härte-) Eigenschaften aufweisen. Dies unterstreicht auch die von uns gemessenen, nahezu gleich großen Abzugskräfte, die für die Trennung des Verbundsystems erforderlich waren. Es kann also geschlossen werden, daß sich hinsichtlich der Komponente der mechanischen Verankerung beide Materialien gleich verhalten.

Bei den Untersuchungen der Gruppe C (Meßreihen 11 bis 17, Prüfkörper mit Retentionsperlen aus Phantommetall bzw. Degulor M, sandgestrahlt, mit verschiedenen Oberflächenbeschichtungen) fanden wir, daß der Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker zu einer signifikanten Verschlechterung der Zugfestigkeitswerte an Phantommetall führte. (Vergleich der Meßreihen 11 und 13, siehe Seite 90). Unterstrichen wird dies dadurch, daß bei Phantommetallprüfkörpern der Decklack bei der Trennung am Kunststoff (Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) verblieb und von der Metallfläche abgelöst wurde. Die Kohäsion zwischen Decklack und Kunststoff war hier also größer als die Adhäsion des Opaker am Metall. Den gleichen signifikanten Abfall bei der Verwendung von Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker an Phantommetall fand auch Waldecker, P.R. (71).

Um so erstaunlicher ist es, daß an Degulor M der Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker zu einer signifikanten Verbesserung der Zugfestigkeitswerte führte. (Vergleich der Meßreihen 12 = Prüfkörper aus Degulor M mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, ohne Beschichtung und 14 = Prüfkörper aus Degulor M, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker). Die Trennung erfolgte überwiegend zwischen Decklack und Kunststoff, d.h. die Grenze der Kohäsionsfestigkeit der beiden Werkstoffe (Palaferm^{R}-Opaker und Kaltpolymerisat) wurde hier bei ca. 136 kp $\cdot$ cm^{-2} erreicht. Dies ist hier als der begrenzende Faktor der Verbundfestigkeit zu bewerten, da, wie die Meßreihe 03 zeigt (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat) die mechanische Verankerung an den Retentionen nur

weit geringere Belastungen zuläßt. Auch in Verbindung mit dem Sandstrahlen, dessen Effekt bei den oben genannten Werten der Meßreihen 12 bzw. 14 noch mit eingeht, liegen die Meßwerte an unbeschichtetem Degulor M (Meßreihe 12) noch signifikant niedriger als bei Verwendung des Palaferm^{R}-Neue Formal Opakers (Meßreihe 14). Dies zeigt deutlich, daß zumindest im Trockenversuch der Palaferm^{R}-Decklack in der Lage ist, die Haftung des Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisates an Degulor M zu verbessern.

Die Verwendung von Nuva-Seal^{R} als Haftvermittler zwischen Metall und Kunststoff erwies sich sowohl an sandgestrahlten Phantommetallprüfkörpern mit Retentionsperlen (Meßreihe 15) als auch an vergleichbaren Prüfkörpern aus Degulor M als nicht brauchbar. Sowohl gegenüber nur sandgestrahlten Prüfkörpern (Meßreihe 11 Phantommetall, Meßreihe 12 Degulor M) als auch gegenüber mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker beschichteten Proben (Meßreihe 13 Phantommetall, Meßreihe 14 Degulor M) zeigte sich ein signifikanter Abfall der Verbundfestigkeit. (Vgl. auch Seite 90, Ergebnis des multiplen Mittelwertvergleichs bei den Meßreihen 11 bis 16). Die Bruchfläche lag an der Grenze zwischen Nuva-Seal^{R} und Palaferm^{R} -Neue Formel Kaltpolymerisat, wobei das Nuva-Seal^{R} als glatte, glänzende Fläche (wie nach dem Beschichten vor dem Auftragen des Palaferm^{R}-Kunststoffes) fest am Metall haftete.

Die Haftfestigkeit lag auffallenderweise nahezu in der Größenordnung der Proben der Meßreihe 03 (Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat), bei denen kein Sandstrahlen erfolgt war. Da die durch das Sandstrahlen aufgerauhte Metalloberfläche bei den Prüfkörpern der Meßreihen 15 und 16 durch den glatten Nuva-Seal Film besetzt war, dieser aber den Bruchbildern zufolge offensichtlich keine Verbindung zum Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat eingegangen war, verschwand der Effekt des Sandstrahlens

fast vollständig, womit an der Klebefläche im Bezug auf die Komponente Adhäsion prinzipiell der gleiche Zustand wie ohne Sandstrahlen überhaupt eingetreten war.

Auf die Fragestellung, ob grundsätzlich an Phantommetall und Degulor M Unterschiede in der Verbundfestigkeit bestehen, ließ sich keine einheitliche Aussage treffen. Bei unbeschichteten Proben (Meßreihe 11: Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat; Meßreihe 12: entsprechend mit Prüfkörpern aus Degulor M) und bei mit Nuva-Seal^{R} beschichteten Proben (Meßreihe 15: Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Nuva-Seal-Beschichtung, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat; Meßreihe 16: entsprechend mit Prüfkörpern aus Degulor M) lagen die Haftfestigkeitswerte an den Phantommetallprüfkörpern höher. Bei der Verwendung von Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker (Meßreihe 13: Prüfkörper aus Phantommetall, mit Retentionsperlen, sandgestrahlt, Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker, Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat; Meßreihe 14: entsprechend mit Prüfkörpern aus Degulor M) zeigten sich an Degulor M die besseren Ergebnisse. (Vgl. S. 89/90).

Es ist daher unter Umständen zu empfehlen, Prüfungen jeweils an beiden Metallen durchzuführen oder im Zweifelsfall die Ergebnisse von Untersuchungen an Phantommetall anhand des entsprechenden Edelmetalls nachzuprüfen, das auch in der Praxis verwendet werden soll. Dies gilt insbesondere für den Fall, wo die Kohäsion zwischen Haftvermittler und Kunststoff größer wird als die Adhäsion an der Grenzfläche zum Metall. Bei Kohäsionsbrüchen dagegen sollte versucht werden, die Schwachstellen in der Verbindung der Kunststoffe untereinander auszuschalten.

E. Zusammenfassung

Im allgemeinen Teil dieser Arbeit wurde zunächst ein Überblick über die Probleme gegeben, die bei der dauerhaften Verbindung der Werkstoffe Metall und Kunststoff eine wesentliche Rolle spielen, wobei der Verblendkronentechnik besondere Beachtung galt.

Es wurde auf die theoretischen Grundlagen der Adhäsion an Grenzflächen, der Benetzungsbedingungen sowie auf die Erkenntnisse über den Einfluß der Oberflächenbehandlung, insbesondere der mechanischen Aufrauhung durch Sandstrahlen, eingegangen. Weitere Betrachtungen galten der Physik der Hochpolymere. In weiteren Kapiteln wurde die Bedeutung der Deckstoffe bzw. der Haftvermittler besprochen, sowie auf grundsätzliche Aspekte der Werkstoffprüfung bei Klebeverbindungen eingegangen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Deformationsrate bei Zugfestigkeitsprüfungen an Metall/Kunststoff-Verbindungen Einfluß auf die Verbundfestigkeit hat, inwieweit Retentionsperlen am Metall die Zugfestigkeit beeinflussen und ob grundsätzlich Unterschiede bei der Prüfung der Kunststoffhaftung an Phantommetall und Degulor M bestehen. Dem Vergleich der Haftung von Palaferm^{R}-Neue Formel Heiß- und Kaltpolymerisat galt eine weitere Versuchsreihe. Schließlich wurde der Einfluß des Sandstrahlens und des Beschichtens des Metalls mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker und Nuva-Seal^{R} überprüft.

Wir kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

1.) Bei Verbundfestigkeitsprüfungen erscheint es angezeigt

a.) keine zu niedrigen Deformationsraten bei der Prüfung zu verwenden oder entsprechend dimensionierte Proben zu untersuchen, um nicht zu stark das plastische Verhalten des Kunststoffes in den Meßergebnissen wirksam werden zu lassen.

b.) keine zu hohen Deformationsraten zu verwenden, um Sprödbrüche des Kunststoffes in sich zu vermeiden, insbesondere bei Prüfkörpern mit Retentionsperlen. Diese hohen Deformationsraten würden dazu führen, daß nicht mehr die Adhäsion an der Grenzfläche, sondern nur noch die Sprödbrucheigenschaften des Kunststoffes bestimmt würden.

Dieser Fehler würde sich besonders bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Oberflächenvorbehandlungen und Haftvermittler bzw. Deckstoffe auswirken. Sprödbrüche im Kunststoff sollten hier der Anlaß sein, zu diskutieren, ob sie aus zu hohen Deformationsraten resultieren oder ob sie die Grenze der Kohäsionsfestigkeit unter den gegebenen Bedingungen (besonders bei Verwendung mechanischer Retentionselemente mit ihrer Kerbwirkung) anzeigen.

2.) Der Anteil der Verbundfestigkeit, der aus der Komponente der mechanischen Verankerung an Retentionsperlen resultiert, kann bei Palaferm^{R}-Neue Formel Kalt- und Heißpolymerisat als gleich angesehen werden, was sich auch aus ihren ähnlichen mechanischen Eigenschaften erklären läßt. Zur Trennung des Kunststoffes von den Retentionsperlen (plastisches Aufbiegen und Ablösen) bei nicht sandgestrahlter Metalloberfläche waren in beiden Fällen die gleichen Abzugskräfte erforderlich.

3.) An sandgestrahlten Prüfkörpern aus Phantommetall und Degulor M führten die Beschichtungen mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker und Nuva-Seal^{R} zu folgenden Ergebnissen:

a.) Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker setzt an Phantommetall die Verbundfestigkeit aufgrund einer gegenüber Palaferm^{R}-Kaltpolymerisat verminderten Adhäsion signifikant herab. An Degulor M verbessert Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker die Verbundfestigkeitswerte signifikant, wobei bei ca. 136 $kp \cdot cm^{-2}$ die Kohäsionsfestigkeit zwischen Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker und Palaferm^{R}-Kaltpolymerisat erreicht ist.

b.) Sowohl an Phantommetall wie auch an Degulor M setzt Nuva-Seal^{R} die Zugfestigkeit gegenüber nur sandgestrahlten und sandgestrahlten und mit Palaferm^{R}-Neue Formel Opaker beschichteten Proben signifikant herab. Ursache ist die mangelnde Verbindung zwischen Palaferm^{R}-Kaltpolymerisat und Nuva-Seal^{R}. Da durch den Nuva-Seal^{R}-Film der Effekt des Sandstrahlens aufgehoben wird, sanken die Werte der Verbundfestigkeit auf die nicht sandgestrahlter Proben ab.

4.) Hinsichtlich der Frage, ob grundsätzlich an Phantommetall und Degulor M unterschiedliche Zugfestigkeitswerte gemessen werden können, ließ sich keine einheitliche Aussage treffen. Es empfiehlt sich deshalb im Zweifelsfall, beide Metalle nebeneinander zur Prüfung bei verschiedenen Oberflächenbeschichtungen (Haftvermittlern) heranzuziehen.

5.) Nach unseren Ergebnissen stellen die Retentionsperlen eine Schwächung des Kunststoffgefüges dar. Wie Vergleichsmessungen zeigten, führen sie eher zu einem Kohäsionsbruch innerhalb des Kunststoffes. Da aber nach bisherigen Erfahrungen, besonders bei Naßversuchen, nicht völlig auf mechanische Retentionsbehelfe verzichtet werden kann, ist es anzuraten, Retentionsperlen nur im unerläßlichen Umfang auf den Verblendkronengerüsten einzusetzen.

F. Tabellarischer Anhang der Einzelmeßergebnisse

Im folgenden tabellarischen Anhang sind die Einzelmeßwerte der durchgeführten Meßreihen 01 bis 17 wiedergegeben. Die Versuchsreihen sind dabei untergliedert in die Gruppen A bis D, wie es auch den vorangegangenen Ausführungen dieser Arbeit und der Übersichtstabelle 2 auf Seite 63 entspricht. Im Anschluß an die Meßwerttabellen sind die charakteristischen Einzelmeßkurven zusammengestellt, auf die im Text verwiesen wurde.

1.) Gruppe A : Der Einfluß der Deformationsrate auf die Verbundfestigkeit Metall - Kunststoff und auf die Bruchmechanismen (Meßreihe 01 bis 09)

Prüfkörper aus Phantommetall, 25 mm^2, 5 Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt, Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat.

Tab. 13 : Meßreihe 01 Deformationsrate: $10^2\% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert $kp \cdot 25mm^{-2}$
01	7.2
02	9.2
03	5.75
04	8.2
05	10.75
06	5.8
07	6.5
08	8.25
09	17.6

Mittelwert: 8,8056 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Streuung: $\pm$ 3,6779 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Tab. 14 : Meßreihe 02 Deformationsrate: $2,5 \cdot 10^2 \% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert $kp \cdot 25\ mm^{-2}$
01	11.8
02	6.9
03	8.7
04	14.7
05	14.5
06	13.5
07	12.5
08	12.75
09	17.8

Mittelwert: 12,5722 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Streuung: $\pm$ 3,2449 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Tab. 15 : Meßreihe 03 Deformationsrate: $5,0 \cdot 10^2 \% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert $kp \cdot 25\ mm^{-2}$
01	10.10
02	10.5
03	8.8
04	16.4
05	11.6
06	12.5
07	11.75
08	9.4
09	19.1

Mittelwert: 12,2389 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Streuung: $\pm$ 3,4020 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Tab. 16 : Meßreihe 04 Deformationsrate: $10^3 \% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert $kp \cdot 25\ mm^{-2}$
01	9.1
02	9.9
03	9.2
04	20.0
05	14.8
06	10.6
07	12.6
08	15.7
09	17.2

Mittelwert: 13,2333 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Streuung: $\pm$ 3,9029 $kp \cdot 25\ mm^{-2}$

Tab. 17 : Meßreihe 05 Deformationsrate: $2,5 \cdot 10^{3}\% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	8.0
02	6.4
03	9.6
04	13.4
05	9.0
06	7.7
07	13.6
08	15.0
09	5.75

Mittelwert: 9,8278 kp · 25 mm^{-2}

Streuung: $\pm$ 3,3676 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 18 : Meßreihe 06 Deformationsrate: $5,0 \cdot 10^{3}\% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	2.6
02	5.4
03	5.1
04	15.75
05	8.1
06	7.5
07	10.1
08	5.7
09	9.5

Mittelwert: 7,7500 kp · 25 mm^{-2}

Streuung: $\pm$ 3,8085 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 19 : Meßreihe 07 Deformationsrate: $10^{4}\% \cdot min^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 15 mm^{-2}
01	1.95
02	2.8
03	3.3
04	6.0
05	4.5
06	3.1
07	6.1
08	3.0
09	5.2

Mittelwert: 3,9944 kp · 25 mm^{-2}

Streuung: $\pm$ 1,5018 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 20 : Meßreihe 08 Deformationsrate: $2{,}5 \cdot 10^{4}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert $\mathrm{kp} \cdot 25\ \mathrm{mm}^{-2}$
01	1.0
02	2.9
03	2.6
04	5.1
05	1.9
06	2.3
07	3.9
08	2.1
09	3.1

Mittelwert: 2,7667 $\mathrm{kp} \cdot 25\ \mathrm{mm}^{-2}$

Streuung: $\pm$ 1,1948 $\mathrm{kp} \cdot 25\ \mathrm{mm}^{-2}$

Tab. 21 : Meßreihe 09 Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^{4}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

Einzelmessung Nr.	Meßwert $\mathrm{kp} \cdot 25\ \mathrm{mm}^{-2}$
01	1.9
02	2.0
03	1.4
04	-
05	-
06	3.6
07	1.75
08	-
09	5.75

Mittelwert: 2,7333 $\mathrm{kp} \cdot 25\ \mathrm{mm}^{-2}$

Streuung: $\pm$ 1,6630 $\mathrm{kp} \cdot 25\ \mathrm{mm}^{-2}$

Bei den Messungen 04, 05 und 08 der Meßreihe waren die Haftfestigkeitswerte so gering, daß sie praktisch nicht mehr meßbar waren. Die Trennung der Proben war bereits unmittelbar nach Beginn ihrer Deformierung durch die Zugprüfmaschine vollzogen, wobei es zu keiner meßbaren Belastung gekommen war.

2.) Gruppe B : Vergleich der Haftfestigkeit von Palaferm^{R} - Neue Formel Heiß- und Kaltpolymerisat * (Meßreihe 10)

Prüfkörper aus Phantommetall 25 mm^{2}, 5 Retentionsperlen nicht sandgestrahlt, Palferm^{R}-Neue Formel Heißpolymerisat

Tab. 22 : Meßreihe 10 Deformationsrate: 5,0 10^{2}% min^{-1}

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp • 25 mm^{-2}
01	7.5
02	10.5
03	12.5
04	14.1
05	7.2
06	14.3
07	14.3
08	11.0
09	14.1
10	10.6

Mittelwert: 11,5560 kp • 25 mm^{-2}
Streuung: ± 2,7484 kp • 25 mm^{-2}

---

* Anmerkung: Die Vergleichsmeßreihe 03 wurde unter gleichen Bedingungen (Prüfkörper aus Phantommetall, mit 5 Retentionsperlen, nicht sandgestrahlt) mit Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat bei gleicher Deformationsrate (5,0 10^{2}% min^{-1}) durchgeführt. Vgl. Tab. 6 S.

3.) Gruppe C : Der Einfluß unterschiedlicher Oberflächenbeschichtungen der Metallprüfkörper vor dem Kleben mit Palaferm^{R} - Neue Formel Kaltpolymerisat an Phantommetall bzw. Degulor M (Meßreihen 11 bis 16)

Prüfkörper aus Phantommetall bzw. Degulor M, 25 mm^2 Klebefläche, 5 Retentionsperlen, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^{R}-Neue Formel Kaltpolymerisat, Deformationsrate $5{,}0 \cdot 10^{2}\,\% \cdot \text{min}^{-1}$.

Tab. 23: Meßreihe 11 — Prüfkörper: Phantommetall sandgestrahlt ohne Beschichtung

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	31.9
02	29.1
03	37.1
04	27.4
05	34.7

Mittelwert: 32,04 kp · 25 mm^{-2}
Streuung: ± 3,9646 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 24: Meßreihe 12 — Prüfkörper: Degulor M sandgestrahlt ohne Beschichtung

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	26.8
02	28.6
03	29.1
04	24.5
05	30.2

Mittelwert: 27,84 kp · 25 mm^{-2}
Streuung: ± 2,2345 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 25 : Meßreihe 13

Prüfkörper: Phantommetall sandgestrahlt Palaferm^{R} -Neue Formel Opaker

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	27.5
02	25.0
03	32.1
04	25.3
05	28.2

Mittelwert: 27,62 kp · 25 mm^{-2}

Streuung: ± 2,8578 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 26 : Meßreihe 14

Prüfkörper: Degulor M sandgestrahlt Palaferm^{R} -Neue Formel Opaker

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	35.0
02	32.7
03	32.1
04	33.6
05	35.5

Mittelwert: 33,78 kp · 25 mm^{-2}

Streuung: ± 1,4550 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 27 : Meßreihe 15

Prüfkörper: Phantommetall sandgestrahlt Nuva-Seal^{R}

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp · 25 mm^{-2}
01	24.2
02	18.2
03	16.5
04	20.5
05	18.8

Mittelwert: 19,64 kp · 25 mm^{-2}

Streuung: ± 2,0228 kp · 25 mm^{-2}

Tab. 28 : Meßreihe 16

Prüfkörper: Degulor M
sandgestrahlt
Nuva-Seal^{R}

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp . 25 mm^{-2}
01	15.0
02	15.5
03	15.2
04	17.8
05	16.7

Mittelwert: 16,04 kp . 25 mm^{-2}

Streuung: $\pm$ 1,1845 kp . 25 mm^{-2}

4.) Gruppe D : Der Einfluß der Retentionsperlen auf die Verbundfestigkeit Metall / Kunststoff und auf die Bruchmechanismen (Meßreihe 17)

Prüfkörper aus Phantommetall, 25 mm^2 Klebefläche, sandgestrahlt, ohne Retentionsperlen. * Kunststoff: Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat. Deformationsrate: 5,0 $10^2\% \cdot min^{-1}$.

Tab. 29 : Meßreihe 17

Einzelmessung Nr.	Meßwert kp . 25 mm^{-2}
01	45.0
02	40.3
03	46.3
04	37.4
05	40.6
06	37.8
07	46.3
08	37.6
09	33.4
10	36.5
11	44.5
12	40.7
13	41.7
14	38.7

Mittelwert: 40,4857 kp . 25 mm^{-2}

Streuung: $\pm$ 3,9225 kp . 25 mm^{-2}

---

* Anmerkung: Die Vergleichsmeßreihe 11 wurde unter gleichen Bedingungen (Prüfkörper aus Phantommetall, sandgestrahlt, Kunststoff Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat) an Prüfkörpern mit Retentionsperlen bei gleicher Deformationsrate von 5,0 $10^2\% \cdot min^{-1}$ durchgeführt. Vgl. Tab. 12 S. 96 und 23 S. 117.

Die folgenden Abbildungen 26 - 35 zeigen die charakteristischen Einzelmeßkurven aus den Meßreihen 01 bis 09 sowie 16, auf die im Text des Kapitels C (Ergebnisse) dieser Arbeit verwiesen wurde.

Die Meßkurven wurden auf dem im Kapitel B. 2.3. S. 64 erläuterten Schreibgerät bei einem Papiervorschub von 500 mm $\cdot$ min^{-1} aufgezeichnet.

Die Kurven zeigen den Spannungsverlauf an den Proben während der Zugfestigkeitsprüfung als Funktion der Dauer der Deformation. (Abszisse = Dauer der Deformation in sek., Ordinate: Spannung in kp $\cdot$ 25 mm^{-2}, d.h. bezogen auf den tatsächlichen Querschnitt der Proben von 25 mm^2.)

1.) Gruppe A : Meßkurven der Meßreihen 01 bis 09 zur Bestimmung des Einflusses der Deformationsrate auf die Verbundfestigkeit Metall - Kunststoff (Abb. 26 - 34).

Prüfkörper: Phantommetall, 25 mm^2 Klebefläche, nicht sandgestrahlt. Kunststoff: Palaferm^R-Neue Formel Kaltpolymerisat.

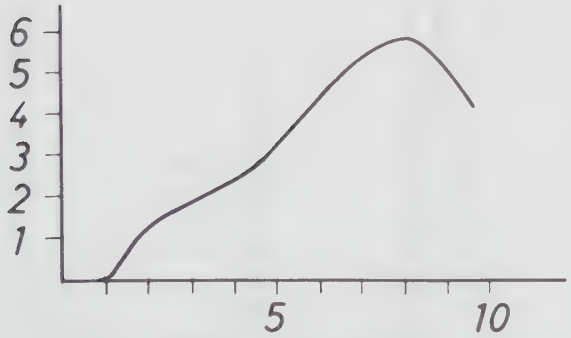


Abb. 26 : Typische Meßkurve der Meßreihe 01.
Deformationsrate: 10^2% $\cdot$ min^{-1}

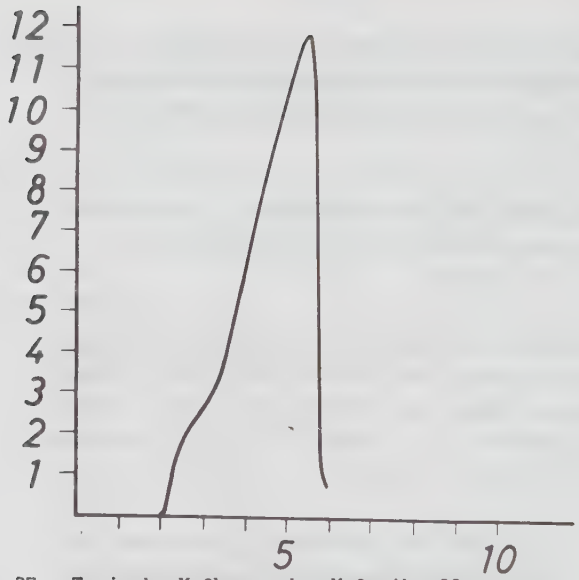


Abb. 27 : Typische Meßkurve der Meßreihe 02
Deformationsrate: $2{,}5 \cdot 10^{2}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

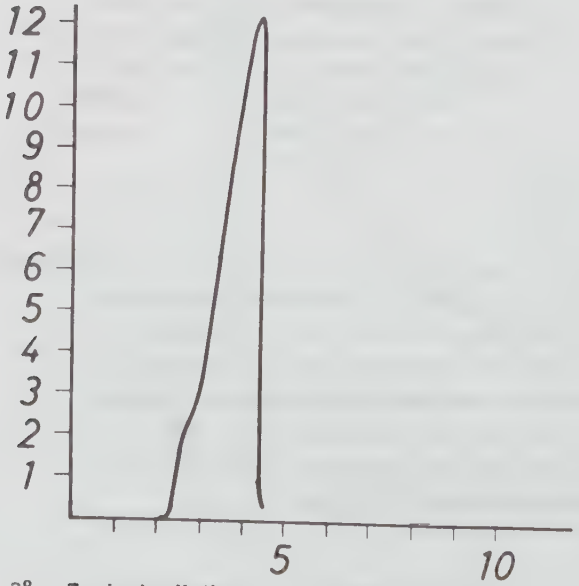


Abb. 28 : Typische Meßkurve der Meßreihe 03
Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^{2}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

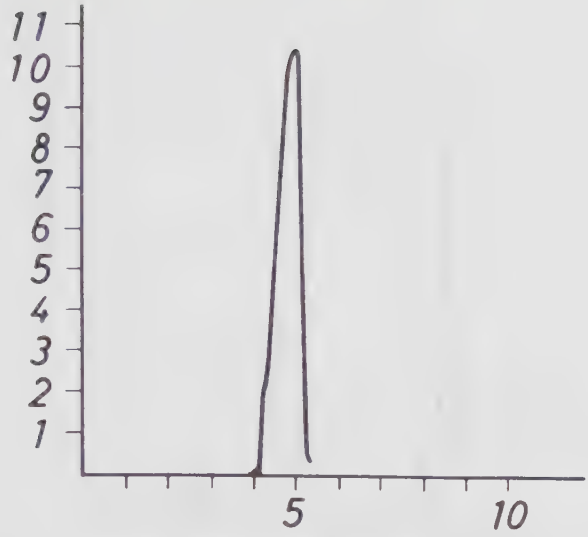


Abb. 29 : Typische Meßkurve der Meßreihe 04
Deformationsrate: $10^{3}\,\% \cdot min^{-1}$

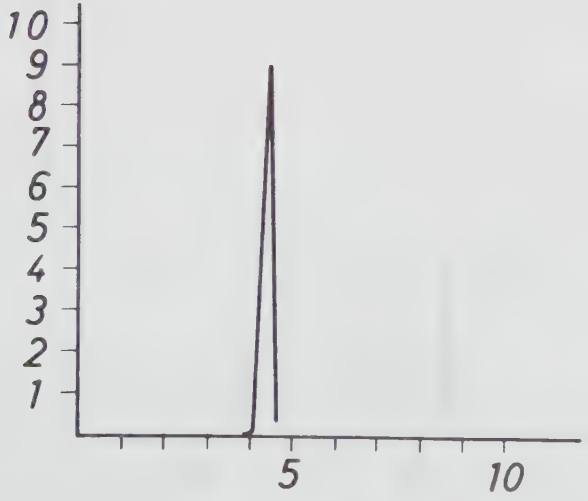


Abb. 30 : Typische Meßkurve der Meßreihe 05
Deformationsrate: $2{,}5 \cdot 10^{3}\,\% \cdot min^{-1}$

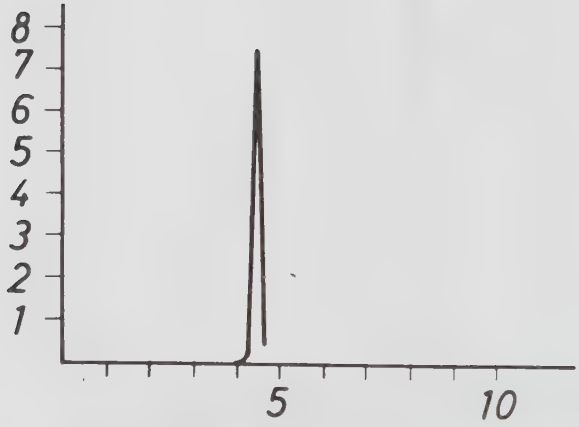


Abb. 31 : Typische Meßkurve der Meßreihe 06
Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^{3}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

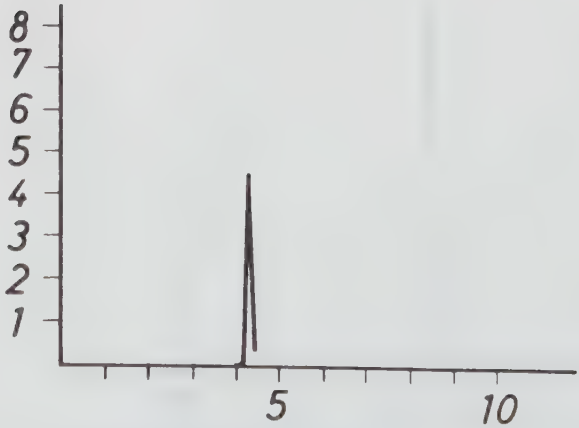


Abb. 32 : Typische Meßkurve der Meßreihe 07
Deformationsrate: $10^{4}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

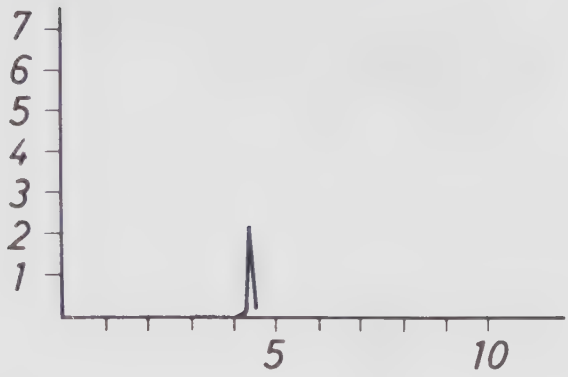


Abb. 33 : Typische Meßkurve der Meßreihe 08
Deformationsrate: $2{,}5 \cdot 10^{4}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

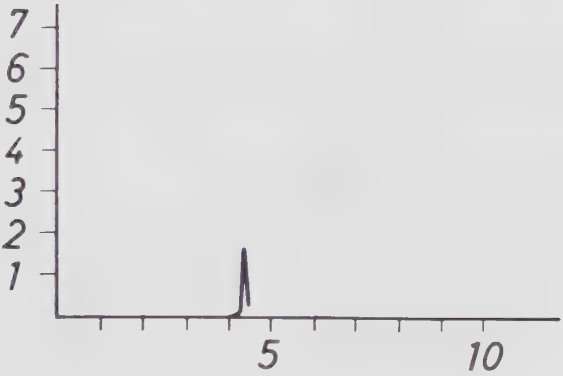


Abb. 34 : Typische Meßkurve der Meßreihe 09
Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^{4}\,\% \cdot \mathrm{min}^{-1}$

2.) Gruppe C : Meßkurve der Meßreihe 16 (Abb. 35).
Prüfkörper: Degulor M, 25 mm^2 Klebefläche, sandgestrahlt, 5 Retentionsperlen, Nuva-Seal^R-Beschichtung, Kunststoff: Palaferm^R -Neue Formel Kaltpolymerisat.
Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^2 \% \cdot min^{-1}$

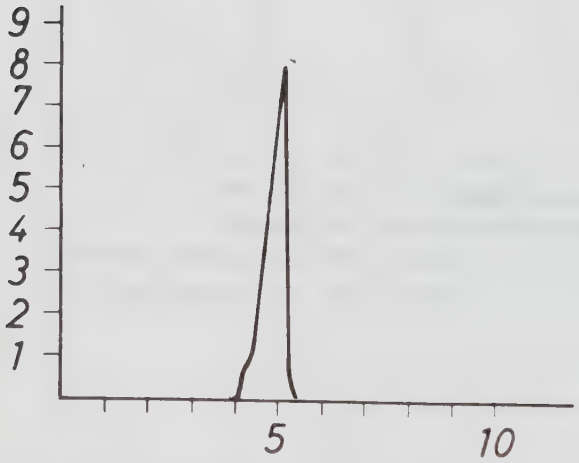


Abb. 35 : Typische Meßkurve der Meßreihe 16
Deformationsrate: $5{,}0 \cdot 10^2 \% \cdot min^{-1}$

Literatur

1	Ackermann, H.	Erfahrungen aus der Praxis mit Verblendkronen. Schweiz.Mschr.Zahnheilk. 70, 802 - 807, (1960)
2	Appenrodt, L.	Über die Bindung von Kunststoff an Metall. Med.Diss.Marburg 1952
3	Birke, P.	Die Kunststoffschalentechnik in der Kronen- und Brückenprothetik. Dtsch.Stomat. 4, 281 - 289, (1962)
4	DeBruyne, N.A. und Houwink, R.	Klebtechnik. Die Adhäsion in Theorie und Praxis. Berliner Union Stuttgart 1957
5	Bücking, G.	Kann der Halt des Palapont an Verblendkronen verbessert werden? Med.Diss.Marburg 1951
6	Dewein, H.	Einführung in die zahnärztlichen Kunststoffprobleme Dtsch.zahnärztl.Z. 13, 1345 - 1352, (1958)
7	Documenta Geigy	Wissenschaftliche Tabellen 6. Aufl. Basel 1960
8	Eichner, K.	Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg 3. Aufl. 1973
9	Fürst, R.	Facettenkronen und Brücken mit Anwendung von Palapont. Z.Stomat. 44, 257 - 270, (1947)

10 Haefeli, M. Aufbau und Eigenschaften von dentalen Kunststoffen. Schweiz.Mschr., Zahnheilk. 57, 779 - 815, (1947)

11 Häufglöckner, H. Das Kleben von Kunststoffen. BLGA Rundschau 3, 217 - 220, (1965)

12 Henkel, G. Über den Wärmedehnungskoeffizienten zahnärztlicher Kunststoffe. Dtsch.Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 27, 237 - 247, (1957)

13 Hermann, H.W. Beeinflußt die Einpressung von Kunststoffblenden die Paßgenauigkeit von Brückenprothesen ? Zahnärztl. Rdsch. 70, 2 - 7, (1961)

14 Janke, G. Über die fugendichte Bindung von Kunststoff an Metall. Zahnärztl. Welt 7, 509 - 512, (1952)

15 Janke, G. Probleme der Kunststofftechnik. Dtsch. zahnärztl. Z. 8, 1159 - 1164, (1953)

16 Janke, G. Über Abbauvorgänge an zahnärztlichen Kunststoffen. Dtsch. zahnärztl. Z. 22, 684 - 695, (1967)

17 Jesensky, J. Die Facettenkrone aus Palapont. Zahnärztl. Rdsch. 32, 1064 - 1067, (1941)

18 Kaiser, B. Vergleichende Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Nuva-Seal/ Nuva-Fil und Restodent am vorbehandelten Schmelz. Med. Diss. Marburg 1974

19 Krampera, V. — Kronen mit Facetten aus Palapont. Schweiz. Mschr., Zahnheilk. 56, 932 - 937, (1946)

20 Kremer, J. — Über die infolge linearer Schrumpfung des Kunststoffes bei der Polymerisation und der nachfolgenden Abkühlung zwischen Metall und Kunststoff auftretenden Kräfte. Med. Diss. Bonn 1958

21 Kronen, A. — Über die mechanischen Eigenschaften der Verblendkunststoffe SR-Pyroplast^{R} und Palaferm^{R}-Neue Formel warm und kalt mit besonderer Berücksichtigung der Belastbarkeit von Kunststoffblenden ohne metallenen Kantenschutz. Med. Diss. Köln 1970

22 Low. T. und von Fraunhofer, J.A. — The shelf life of activated Nuva-Seal. Brit. Dent. J. 139, 280 - 282, (1975)

23 Mathé, G. — Über die Hejcmann'sche Emaillekrone. Dtsch. zahnärztl. Wschr. 36, 1093 - 1098, (1933)

24 Mathé, G. — Inlay- und Kronenarbeiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, Wien 1948

25 Mathé, G. — Eine neue Methode zur Anfertigung facettierter Kronen. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 63, 1187 - 1191, (1953)

26 Mathé, G. — Kunststoffe bei der Anfertigung von Frontzahnbrücken. Öst. Z. Stomat. 58, 22 - 25, (1961)

27 Mathé, G. — Die Erfolge und Mißerfolge der Verblendkrone. Öst. Z. Stomat. 61, 262 - 264, (1964)

28 Michel, M. — Die theoretischen Grundlagen der Klebstoffverarbeitung. Vertragsveröffentlichungen HDT Heft 219, 4 - 14, (1969)

29 Michel, M. — Adhäsion und Klebtechnik. Carl Hanser Verlag München 1969

30 Münch, F.C. — Kosmetische Perfektion der Kunststoffbrücke. Dtsch. Zahnärztebl. 14, 200 - 204, (1960)

31 Peukert, H. — Die technischen Eigenschaften der Kunststoffe. Kunststoffrundschau 8, 5, 213 - 223, (1961)

32 Peukert, H. und Schwarz, O. — Einfluß der Oberflächenbehandlung bei Metallklebverbindungen. Aluminium 34, 6, 329 - 334, (1958)

33 Pfeiffer, N. — Die Kunststoff-Fensterkrone. Dtsch. zahnärztl. Z. 2, 750 - 751, (1947)

34 Pröll, F. — Neuerungen in der zahnärztlichen Technik. Dtsch. zahnärztl. Z. 2, 508 - 523, (1947)

35 Rank, A. — Die Facettenkrone. Zahnärztl. Welt 7, 2, 52 - 55, (1952)

36 Rank, A. Klinische Erfahrungen bei Kronen- und Brückenarbeiten. Zahnärztl. Welt 7, 2, 25 - 30, (1952)

37 Rank, A. Die Hohlfacette aus Kunststoff bei Kronen- und Brückenarbeiten. Zahnärztl. Rdsch. 61, 552 - 559, (1952)

38 Rêhak, R. Experimentelle Studien zur Verbesserung der Qualität der Methacrylatendprodukte. Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 1430 - 1436, (1958)

39 Rehberg, H.J. Polymerisation und Molekulargewicht. Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 1467 - 1469, (1957)

40 Rink, G. Zur Polymerisation unserer Prothesenwerkstoffe. Dtsch. zahnärztl. Z. 9, 279 - 280, (1954)

41 Rink, G. Kritische Betrachtung der Schwierigkeiten bei der Überprüfung zahnärztlicher Kunststoffe. Zahnärztl. Welt 65, 7, 175 - 176, (1956)

42 Rossbach, A. Vergleichende Untersuchungen zur Kunststoffretention an Verblendkronen. Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 861 - 863, (1969)

43 Sachs, L. Angewandte Statistik Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 4. Aufl. 1973

44	Samuels, R.J.	Quantitative Structural Characterization of the Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene. J. Macromol. Sci.-Phys. B4 (3), 701 - 759, (1970)
45	Schäfer, W.	Der Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Bindefestigkeit von Metallklebungen I Plaste und Kautschuk 5, 219 - 221, (1958)
46	Schlegel, H.	Technologische Untersuchungen und Festigkeitsuntersuchungen an Metallklebeverbindungen. Plaste und Kautschuk 9, 332 - 334, (1962)
47	Schmeißner, H.	Die Verblendkrone nach Mathé in kritischer Sicht. Dtsch. Zahnärztebl. 18, 756 - 759, (1964)
48	Schmeißner, H.	Über den Randschluß Metall-Kunststoff bei Verblendkronen. Dental-Labor 8, 393 - 397, (1967)
49	Schmidt, A.	Kaltpolymerisate. Ein Bericht über ihre Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten und Vorteile. Dental-Labor 11, 17 - 22, (1970)
50	Schreiber, S.	Der Einfluß von Vernetzern auf verschiedene gebräuchliche Kunststoffe. Dtsch. zahnärztl. Z. 17, 1071 - 1076, (1962)

51	Schroeder, A.	Die Verblendkrone. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 70, 795 - 798, (1960)
52	Schwarz, H. und Schlegel, H.	Metallkleben und glasfaserverstärkte Kunststoffe in der Technik. VEB Verlag Technik Berlin 1962
53	Schwickerath, H.	Über die Prüfung zahnärztlicher Prothesenwerkstoffe und eine geeignete Prüfmaschine. Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 201 - 204, (1958)
54	Schwickerath, H.	Die elastischen Eigenschaften der Methacrylate. Dtsch. zahnärztl. Z. 16, 478 - 483, (1961)
55	Schwickerath, H.	Über die Haftung von Plasten. Zahnärztl. Welt 62, 207 - 209, (1961)
56	Schwickerath, H.	Die Haftung der Deckstoffe. Dtsch. zahnärztl. Z. 18, 77 - 81, (1963)
57	Schwickerath, H.	Untersuchungen der Verblendkunststoffe und deren Haftung. Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 858 - 860, (1969)
58	Schwickerath, H.	Werkstoffe in der Zahnheilkunde. "Die Quintessenz" 1. Auflage 1977
59	Schwindling, R. und Reichert, P.	Über die Verwendungsfähigkeit von Kunststoffklebern in der zahnärztlichen Prothetik. Dtsch. zahnärztl. Z. 19, 333 - 339, (1964)

60 Seidler, P.O. Neue Theorien der Adhäsion von Hochpolymeren. Adhäsion 10, 11, 503 - 512, (1963)

61 Silver, M.; Klein, G. Howard, M. Platinum-Porcelain Restorations J. Prosth. Dent. 6, 695 - 701, (1956)

62 Singer, F. Eine neue Art der Verblendkrone. Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 289 - 290, (1957)

63 Singer, F. Verbesserte Ästhetik festsitzenden Frontzahnersatzes durch neue Verfahren. Zahnärztl. Rdsch. 69, 9, 315 - 318, (1960)

64 Spreter von Kreudenstein, Th. Indikation und Technik der Füllung mit schnellhärtenden Kunststoffen. Dtsch. zahnärztl. Z. 6, 237 - 247, (1951)

65 Stüben, J. und Lockowandt, J. Experimentelle Untersuchungen über die Haftfestigkeit des schnellhärtenden Kunststoffs. Zahnärztl. Welt 7, 14, 298 - 302, (1952)

66 Szondy, I. Gruppierung, Bewertung und Gebrauch der zahntechnischen Deckstoffe. Dtsch. zahnärztl. Z. 15, 1396 - 1402, (1960)

67 Uhlig, U. Ist es für die Praxis erforderlich, das bisher übliche Polymerisationsverfahren chemoplastisch verarbeitbarer Kunststoffe zu ändern, um eine Qualitätssteigerung zu erreichen ? Zahnärztl. Rdsch. 16, 300 - 305, (1950)

68 Voss, R. Der Einfluß der Elastizität, besonders der elastischen Nachwirkung der Prothesenwerkstoffe, auf das Verhalten der Prothesen und das tragende Gewebe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 1474 - 1479, (1957)

69 Voss, R. Kritische Beurteilung der Verblendkrone und ein eigenes Verfahren unter Benutzung einer Porzellanblende.
Zahnärztl. Rdsch. 66, 107 - 111, (1957)

70 Voss, R. Untersuchungen über die Verblendkrone und ihre mechanische Widerstandsfähigkeit.
Zahnärztl. Rdsch. 66, 265 - 268, (1957)

71 Waldecker, P.R. Über die Haftung der Verblendkunststoffe Palaferm^{R}-Neue Formel und Biodent^{R} K+B bei Überdruckpolymerisation.
Med. Diss. Köln 1973

72 Wannenmacher, E.P. Einige grundsätzliche Bemerkungen zum Thema Verblendkronen/Veneerkronen.
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 70, 809 - 812, (1960)

73 Weber, E. Grundriß der biologischen Statistik
Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart
7. Aufl. 1972

74 Weidner, R. Die Geschichte der Verblendkrone
Med. Diss. Frankfurt 1961

75 **Weikart, P.** Werkstoffkunde für Zahnmediziner
Carl Hanser Verlag München
4. Aufl. 1966

76 **Windecker, D.** Die Vollgußfacette mit individuell gesetztem Ring unter Verwendung einer farbkonstanten Kunststoffschale.
Zahnärztl. Welt/Reform 63, 575 - 580, (1962)

77 **Windecker, D.** Zur Verblendung der Frontzahnbrücke mittels Kunststoffschalen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 716 - 725, (1969)

78 **Zorll, U.** Untersuchungsmöglichkeiten für die Adhäsion von Lackfilmen.
Adhäsion 17, 11, 400 - 404, (1970)

Lebenslauf

Am 05. Mai 1953 wurde ich als Sohn des Major a.D. Martin Körner und seiner Ehefrau Gertraude, geb. Hofmann, in Torgau/Elbe geboren.

Von 1960 bis 1964 besuchte ich die Lübckemannschule (Grundschule), ab 1964 die Graf-Friedrich-Schule (Gymnasium) in Diepholz, wo ich 1972 das Abitur ablegte.

Im Oktober 1972 begann ich an der Philipps-Universität Marburg mit dem Studium der Zahnheilkunde, wo ich 1973 das Vorphysikum und 1975 die zahnärztliche Vorprüfung ablegte. Im Januar 1978 schloß ich hier mein Studium mit dem zahnmedizinischen Staatsexamen ab.

Meine akademischen Lehrer an der Philipps-Universität Marburg/Lahn waren die Damen und Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Amon, Balzer, Bernhard, Bode, Castenholz, Dimmroth, Dietrich, Floréz, Friedrich, Haberich, Hennis, Hensel, Heuser, Hering, Janke, Karlson, Klötzer, Koransky, Lehmann, Niemeyer, Petry, Pfütz, Richter, Rohen, Rupec, Schienbein, Schiff, Schmidt, Schmitz-Moormann, Schneider, Schnell, Schulte-Hermann, Troidl.

Danksagung

Herrn Professor Dr.K. Lehmann ,Leiter der Abteilung für vorklinische Prothetik der Klinik und Poliklinik für Zahn,-Mund- und Kieferkrankheiten der Universität Marburg, danke ich für die Überlassung des Themas und die hilfreiche Unterstützung dieser Arbeit,ebenso Herrn Professor Dr.H.F.M.Schmidt für die Übernahme des Correferates.

Herr Professor Dr.W.Ruland,Institut für Polymere im Fachbereich Physikalische Chemie, gab uns die Möglichkeit,unsere Untersuchungen in seinem Institut durchzuführen.

Bei der Erstellung des Versuchsaufbaus unterstützte uns Herr Feinmechanikermeister H.Sprenger.

Herr Dr.G.Himmelmann,Institut für Medizinische Statistik,beriet uns bei der Auswertung unserer Versuchsergebnisse.

Allen möchte ich meinen herzlichen Dank für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sagen.

Citydruck · Haugerglacisstraße · 8700 Würzburg